

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO GOMEZ ROMERO

Docteur de Spécialité

Membre de l'Institut Mexicain du Pétrole

ETUDE DE LA DISPERSION ET DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DU PALLADIUM
DÉPOSÉ SUR SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SILICES-ALUMINES ET ZÉOLITHES ÉCHANGÉES

Soutenue Le 20 Juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	S. J.	TEICHER	Président
	C	EYRAUD	} Examineurs
	M	PRETTE	
	R	MAUREL	
	Y	TRAMBOUZE	
	L	DE MOURGUES	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0038

N° d'ordre : 116

Année. 1972

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO GOMEZ ROMERO

Docteur de Spécialité

Membre de l'Institut Mexicain du Pétrole

ETUDE DE LA DISPERSION ET DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DU PALLADIUM
DÉPOSÉ SUR SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SILICES-ALUMINES ET ZÉOLITHES ÉCHANGÉES

Soutenue Le 20 Juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	S. J.	TEICHNER	Président
	C	EYRAUD	} Examineurs
	M	PRETTRE	
	R	MAUREL	
	Y	TRAMBOUZE	
	L	DE MOURGUES	

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A MA FEMME

Avec toute ma tendresse

A V A N T - P R O P O S

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous remercions Messieurs les Professeurs S.J. TEICHNER, C. EYRAUD, M. PRETTRE et R. MAUREL, ainsi que Messieurs Y. TRAMBOUZE et L. de MOURGUES qui nous ont fait l'honneur de constituer notre Jury de thèse.

Que Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au C.N.R.S., trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a constamment donnés tout au long de ce travail.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur L. de MOURGUES, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Il nous a fait profiter de son expérience et nous a guidé dans nos travaux.

Que Monsieur F. FIGUERAS, Chargé de Recherche au C.N.R.S., trouve ici le témoignage de notre sincère gratitude pour la patience et le vif intérêt avec lequel il a constamment dirigé nos recherches.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de l'INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, auquel nous témoignons notre très vive gratitude en la personne de son Directeur Général Monsieur Bruno MASCANZONI, de Monsieur Leopoldo GARCIA-COLLIN S., sous-directeur de Investigacion Cientifica Aplicada et Monsieur Joaquim M. FERREYRA F., Chef du Département de Catalyse.

Nous ne saurions oublier les nombreuses discussions que nous avons eues avec Monsieur H. CHARCOSSET, et qui nous ont été utiles.

Il nous est agréable de souligner l'aide efficace des différents services de l'Institut de Catalyse. Nous remercions Madame G. DALMAI-IMELIK, Messieurs H. URBAIN, P. BUSSIÈRE, G. WICKER et J. VARLOUD qui ont effectué pour nous de nombreuses mesures.

Qu'il nous soit permis de remercier tous nos camarades de laboratoire, en particulier Messieurs A. BEYDOUN, C. BOLIVAR, C. FRANCO, M. FORISSIER et J.L. PORTEFAIX pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer et dans lequel nous avons accompli ce travail.

S O M M A I R E

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I</u> - <u>ETUDE DU DEPOT DE PALLADIUM</u>	3
I.1. RAPPEL DES PROPRIETES GENERALES DES SUPPORTS UTILISES.....	3
I.1.1. Silice.....	3
I.1.2. Alumine.....	4
I.1.3. Silices-alumines.....	4
I.1.4. Magnésie.....	5
I.1.5. Zéolithes.....	5
I.2. METHODES DE PREPARATION UTILISEES ET NOMENCLATURE..	6
I.2.1. Dépôt de palladium par imprégnation.....	7
I.2.2. Dépôt de palladium par échange ionique.....	8
I.3. ANALYSE DES CATALYSEURS.....	9
I.3.1. Dosage du palladium.....	9
I.3.2. Dosage du chlore.....	9
I.3.3. Mesure des aires totales.....	10
I.4. RESULTATS OBTENUS.....	10
I.5. DISCUSSION.....	11
 <u>CHAPITRE II</u> - <u>ETUDE DE LA DISPERSION</u>	17
INTRODUCTION.....	17
II.1. TITRATION H_2 - O_2 SUR LE PLATINE.....	19
II.2. METHODES EXPERIMENTALES.....	21
II.2.1. Appareillage.....	21
II.2.2. Mode opératoire.....	21
II.2.3. Microscopie électronique.....	23

II.3. RESULTATS OBTENUS.....	24
II.3.1. Validité de la méthode de mesure de la dispersion.....	24
II.3.1.1. Stoechiométrie sur le palladium.	24
II.3.1.2. Adsorption de CO.....	26
II.3.1.3. Comparaison des résultats de chimisorption et de microscopie.	27
II.3.1.4. Conclusions.....	29
II.3.2. Efficacité des techniques.....	29
II.3.2.1. Imprégnation.....	29
II.3.2.2. Echange d'ions.....	31
II.3.2.3. Zéolithes.....	33
II.3.2.4. Conclusions.....	34
 <u>CHAPITRE III - DETERMINATION DES CENTRES OXYDO-REDUCTEURS PAR R.P.E....</u>	35
INTRODUCTION.....	35
III.1. TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	35
III.2. ADSORPTION DE PERYLENE, PHENOTHIAZINE ET T.C.N.E.	36
III.3. CONCLUSIONS.....	37

DEUXIEME PARTIE

MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

<u>INTRODUCTION.....</u>	39
--------------------------	----

<u>CHAPITRE I - APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES.....</u>	41
I.1. APPAREILLAGE.....	41
I.1.1. Circuit réactionnel.....	41
I.1.2. Circuit chromatographique.....	42
I.1.3. Réactifs.....	42
I.1.4. Etalonnage.....	42
I.2. MODE OPERATOIRE.....	42
I.3. ORDRE PAR RAPPORT AU BENZENE.....	43
I.4. EVOLUTION DE L'ACTIVITE AU COURS DU TEMPS.....	44

<u>CHAPITRE II - ACTIVITES CATALYTIQUES</u>	45
II.1. ACTIVITES CATALYTIQUES DES OXYDES AMORPHES PALLADIES.....	45

II.1.1. Activités spécifiques.....	45
II.1.2. Reproductibilité.....	45
II.1.3. Energie d'activation.....	46
II.1.4. Activité par site actif.....	47
II.1.5. Effet d'un diluant.....	47
II.1.6. Conclusions.....	47
II.2. ACTIVITES CATALYTIQUES DES ZEOLITHES PALLADIEES.....	48
II.2.1. Activité spécifique.....	49
II.2.2. Echantillonnage.....	49
II.2.3. Energie d'activation.....	50
II.2.4. Activité par site actif.....	50
II.2.5. Conclusions.....	51

<u>RESUME ET CONCLUSIONS.....</u>	53
-----------------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	55
---------------------------	----

P R E M I E R E P A R T I E

P R E P A R A T I O N

E T

C A R A C T E R I S A T I O N D E S C A T A L Y S E U R S

INTRODUCTION

Les métaux supportés constituent une des classes de catalyseurs les plus utilisées dans la pratique industrielle, notamment dans les réactions de reforming. Leur importance pratique explique le très grand nombre de travaux théoriques sur ce sujet : Boudart ⁽¹⁾, Sinfelt ⁽²⁾ et Germain ⁽³⁾ ont publié des mises au point très complètes.

Parmi les problèmes soulevés par ces catalyseurs, l'effet du support occupe une place particulière pour les controverses qu'il a soulevées. Alors que certains auteurs proposent un tel effet sur les supports isolants (4, 5, 6), d'autres nient son existence (3, 7) ; par contre, cet effet semble moins discuté sur les supports semi-conducteurs ⁽⁸⁾.

La variation de l'activité catalytique d'un métal comme le platine lorsqu'il est allié à d'autres métaux, est actuellement bien établie. L'interprétation donnée fait appel au transfert d'électrons du deuxième métal au platine, ce qui modifierait le nombre d'électrons dans la couche d, donc son activité catalytique.

La possibilité de modifier dans certains cas les propriétés d'un métal par un autre étant démontrée, le problème est de savoir si un support peut avoir un effet analogue.

En effet, l'existence de sites accepteurs ou donneurs d'électrons sur les oxydes isolants tels que l'alumine, la magnésie ou les zéolithes étant également bien établie, certaines indications montrent que ces sites peuvent également modifier la réactivité chimique du platine supporté ⁽⁹⁾. Il semblait donc intéressant de déterminer si l'activité catalytique du palladium pouvait aussi en être affectée, le palladium étant choisi car son potentiel d'ionisation (8,3 ev) est plus faible que celui du platine (9 ev). L'effet devrait donc être plus marqué.

Pour que cet effet soit décelable, il fallait évidemment choisir comme supports les oxydes connus pour leurs fortes propriétés d'accepteurs d'électrons : silices-alumines et zéolithes. L'alumine chlorée est difficilement utilisable car la facilité d'hydrolyse du chlore peut conduire à une grande complexité des résultats.

Le choix de la réaction test est guidé par le but même de l'étude. Puisqu'il s'agit de déterminer si les propriétés catalytiques du palladium sont modifiées, il est indispensable de sélectionner une réaction cata-

lytique caractéristique du métal et de lui seul. Ceci élimine toutes les réactions dans lesquelles le support peut être impliqué, donc par ce fait les isomérisations, hydrogénolyses et aromatisations d'hydrocarbures.

D'autre part, il est souhaitable de séparer l'influence de la taille des particules du métal des effets du support. Il est donc nécessaire de choisir une réaction "facile" ou insensible à la structure au sens de Boudart (10)

Nous pouvons donc envisager des réactions d'hydrogénation simples, comme celles des oléfines ou des aromatiques. Mais on constate couramment, dans les cas des oléfines une oligomérisation parallèle du réactif qui conduit à un encrassement du catalyseur. Ce phénomène n'est pas observé dans l'hydrogénation du benzène, ce qui nous a incité à choisir cette dernière réaction qui présente donc l'intérêt de répondre aux impératifs théoriques et techniques imposés par le but de ce travail.

La préparation de solides possédant une phase métallique finement divisée et dont la dispersion soit connue est également impérative.

Ceci nous a conduit à faire une étude concernant les conditions de préparation, en particulier le dépôt de métal et la mesure de l'état de dispersion du palladium.

La mesure de l'activité catalytique pose en principe moins de problèmes, mais la nécessité d'obtenir des résultats reproductibles et quantitatifs a cependant exigé des soins particuliers.

Nous exposerons donc successivement les travaux concernant la préparation des masses de contact, l'étude de la dispersion de la phase métallique, la mesure du nombre des sites oxydants et réducteurs sur un certain nombre d'échantillons et finalement la mesure des activités catalytiques pour l'hydrogénation du benzène.

CHAPITRE I

ETUDE DU DEPOT DE PALLADIUM

I.1 RAPPEL DES PROPRIETES GENERALES DES SUPPORTS UTILISES

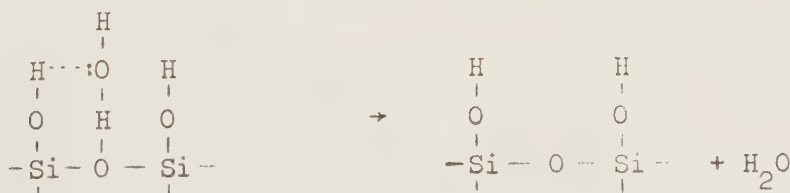
L'emploi d'une masse de contact inerte servant de support à une phase active avait primitivement un but essentiellement mécanique qui était de mieux disperser la phase active.

Les supports utilisés dans ce travail ne sont pas catalytiquement inertes, donc un rappel sur leurs caractéristiques nous sera très utile pour mieux comprendre les modifications, qu'ils peuvent éventuellement induire dans les propriétés catalytiques d'un métal déposé sur leur surface ^(4, 5, 14). Notons cependant que ce dépôt peut inversement modifier l'activité catalytique du support ⁽¹¹⁻¹³⁾.

I.1.1. SILICE

La silice considérée généralement comme catalytiquement inerte est un des solides les plus utilisés comme support, que la phase active soit constituée par un oxyde métallique ou par un métal.

L'oxyde de silicium a des propriétés catalytiques pour des réactions de déshydratation ⁽¹⁵⁾, de décomposition de l'acide formique ⁽¹⁶⁾, ou d'hydrogénation de C_2H_4 ⁽¹⁷⁾. Cependant, ces propriétés ne se manifestent que lorsque le solide a subi des traitements activants à haute température ; des centres actifs se forment par départ d'eau.



ou



De même, après traitement sous vide à haute température, la silice présente de faibles propriétés de donneur d'électrons ⁽¹⁷⁾.

I.1.2. ALUMINE

Si on ne connaît qu'une seule variété de silice amorphe, il existe de nombreuses variétés d'alumines de transition. Les alumines possédant un caractère acide, dû à la formation de lacunes d'oxygène superficiel et à la distorsion d'une liaison Al-O-Al qui engendre un aluminium chargé positivement ⁽¹⁸⁾. Leur acidité peut être augmentée de façon substantielle par introduction de fluor ou de chlore ⁽¹⁹⁻²²⁾.

Leurs propriétés acides sont considérées comme responsables de leur activité dans des réactions d'isomérisation, de cracking ou de déshydratation ⁽²³⁻²⁷⁾.

Peri ⁽²⁸⁾ en étudiant l'isomérisation du butène sur γ alumine, montre que les sites actifs dans cette réaction sont des sites acides de Lewis mis en évidence par différentes méthodes ⁽²⁹⁻³³⁾.

I.1.3. SILICES-ALUMINES

Jusqu'en 1950, on a considéré les silices-alumines comme un mélange de deux oxydes : Tamele ⁽³⁴⁾ révèle alors des différences notables d'activité entre une silice-alumine coprécipitée et le mélange de même composition. Thomas ⁽³⁵⁾ confirme l'existence de liaisons du type Si-O-Al et propose de relier la variation d'acidité de ces solides à un caractère incomplet de la réaction entre les constituants. Oblad ⁽³⁶⁾ et Topchieva ⁽³⁷⁾ proposent un modèle constitué de particules de silice et d'alumine dans lequel la structure alumino-silicique ne se développe qu'aux points de contact. Ce modèle permet d'expliquer la présence d'aluminium n'ayant pas réagi avec la silice.

L'acidité de Brönsted est attribuée au remplacement isomorphique d'atomes de silicium tétravalents par des atomes d'aluminium trivalent qui produisent un excès de charges négatives, neutralisées par des protons ^(38, 39).



Intégré dans le réseau de la silice, soumis à des tensions inhabituelles, un atome d'aluminium peut se lier à un atome d'oxygène ⁽⁴⁰⁾. Il retrouve alors une

coordinnence 3 et des propriétés d'acide de Lewis.

L'étude du pouvoir électroaccepteur des silices-alumines effectuée par Kodratoff ⁽⁴¹⁾ a montré que ces solides sont capables de prendre un électron à des composés aromatiques adsorbés formant ainsi un radical cation paramagnétique :



Ce pouvoir électroaccepteur ⁽⁴²⁾ décroît linéairement avec la teneur en alumine, et il existe un certain parallélisme entre le nombre de sites acides et oxydants bien que l'identité de ces deux types de centres ne soit pas complète ⁽⁴¹⁾.

Ces solides sont des catalyseurs de cracking et de déshydratation et sont largement utilisés dans l'industrie.

I.1.4. MAGNESIE

Ce solide est généralement considéré comme un oxyde basique. Il présente des propriétés catalytiques dans les réactions de transfert d'hydrogène entre alcools et aldéhydes, esters ou oléfines ^(43, 44).

La magnésie possède des propriétés de donneur d'électron vis-à-vis du T.C.N.E. ; les centres actifs seraient des groupes hydroxyles OH lorsque le solide n'est pas fortement déshydraté ; après déshydratation à des températures supérieures à 300°C, les sites réducteurs seraient les ions oxygène du réseau de coordination faible ⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾, résultant de la déshydroxylation de la surface.

I.1.5. ZEOLITHES

Les nombreuses applications des tamis moléculaires dans l'industrie, résultant aussi bien de leur forte capacité d'adsorption que de leurs excellentes propriétés catalytiques dans les réactions de cracking, reforming ou isomérisation en ont fait des solides largement utilisés ⁽⁴⁹⁻⁵³⁾.

L'introduction d'un métal actif en catalyse d'hydrogénation ⁽⁵⁴⁻⁵⁷⁾ peut accroître le champ d'application de ces solides.

Ces propriétés sont dues à une structure cristalline très organisée dont l'élément de base est une maille tridimensionnelle constituée par un arrangement régulier de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Ces cristaux possèdent une répar-

tition de pores uniforme qui varie avec la structure cristalline et la composition chimique.

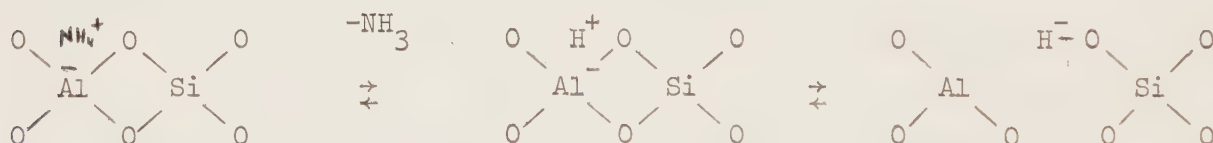
La charge négative de l'ensemble due au remplacement partiel des atomes de silicium par des atomes d'aluminium, est neutralisée par des cations de différentes valences, et qui sont situés dans des sites distincts, dénommés habituellement ^(58, 59) I, I', II, II', III.

Les atomes d'oxygène occupent les milieux des arêtes du polyèdre et sont de quatre types (fig. 1).

L'une des propriétés les plus importantes des zéolithes est l'apparition d'une acidité forte lorsqu'il y a remplacement des ions sodium de la structure de base par d'autres cations ⁽⁶⁰⁻⁶⁵⁾.

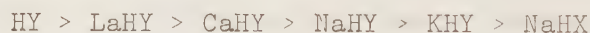
L'activité catalytique des zéolithes décationisées ou échangées par des ions divers est actuellement reliée soit à l'acidité de Brönsted ⁽⁴⁹⁾ soit à celle de Lewis ^(64, 65).

Dans l'étude de l'acidité des zéolithes NaX et NaY, R. Beaumont ⁽⁵³⁾ observe qu'une substitution des ions Na par les ions ammonium augmente l'acidité par suite de l'élimination ultérieure de l'ammoniac :



De plus, cet auteur note que la substitution d'un ion Na par d'autres cations se fait généralement en milieu ammoniacal ou avec une solution de $\text{COO}(\text{NH}_4)_2$, ce qui produit des zéolithes ammoniées. Celles-ci peuvent échanger à leur tour leur cation ammonium en donnant des zéolithes contenant le cation échangé et des ions ammonium qui par traitement thermique conduisent toutes aux zéolithes HY.

L'ordre d'acidité obtenu en étudiant diverses zéolithes est le suivant :



I.2 METHODES DE PREPARATION UTILISEES

Si la préparation d'un catalyseur est déjà complexe, le reproduire est encore un des problèmes les plus difficiles à cause des nombreux paramè-

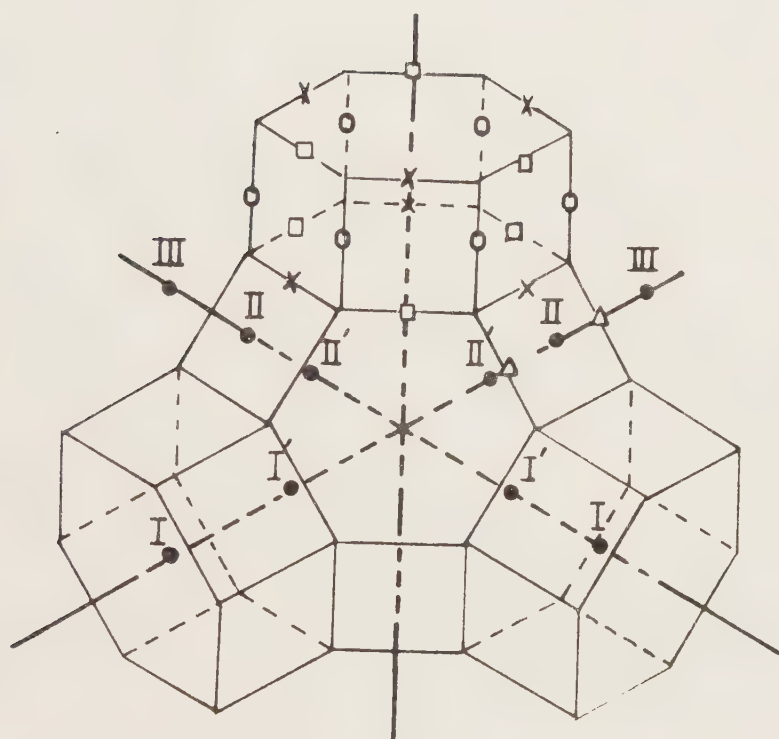


FIG. 1 : Zéolithe du type faujasite

Positions des cations : I, I', II, II', III

Position des atomes d'oxygène :

(O), O₁ ; (□), O₂ ; (X), O₃ ; (△), O₄

tres qui interviennent dans son élaboration (sel de départ, nature du support, conditions d'activation, etc.).

Dans les métaux supportés, c'est l'état de dispersion de la phase métallique qui détermine l'activité, c'est donc celui-ci qu'il faut reproduire d'une façon systématique.

Il est bien établi que l'état de dispersion d'un métal supporté dépend de son histoire au cours de l'imprégnation. De ce fait, nous avons préparé plusieurs catalyseurs par différentes méthodes en faisant varier notamment le sel d'imprégnation, le support et la façon de fixer le métal sur le support.

NOMENCLATURE

Pour simplifier notre étude, nous avons groupé les catalyseurs en deux classes ; ceux préparés par la méthode d'imprégnation et ceux préparés par échange ionique.

Les silices-alumines, la silice et l'alumine sont représentées par des lettres qui indiquent la méthode de préparation, suivies de deux nombres qui représentent la teneur en alumine (zéro pour la silice) et la teneur en métal du catalyseur d'après dosage.

La magnésie est représentée par le symbole Mg. Pour les zéolithes, nous utilisons la notation traditionnelle (HY, NaY, etc.).

Par exemple, la notation F-13-1 représente un solide de la série "F", dont le support contient 13 % d'alumine dans la silice, la teneur en métal étant de 1 %.

I.2.1. DEPOT DE PALLADIUM PAR IMPREGNATION

SERIE "C" - Imprégnation par une solution chlorhydrique de PdCl_2

Pour obtenir 10 g de support à 0.9 % de palladium, on dissout 1.3 g de PdCl_2 (Merck) dans 50 ml de HCL 12 N à chaud, la solution est diluée à 100 ml ; 12.5 ml de cette solution additionnés de 10 ml d'eau distillée sont versés sur le solide sous agitation.

L'excès d'eau est chassé à 140°C sur plaque chauffante. Les catalyseurs de couleur brun chocolat sont ensuite séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 h et stockés dans des flacons de verre.

La silice cabosil présente la particularité de devoir être imprégnée avec une solution étendue à 120 ml.

Par variation de la quantité de PdCl_2 , nous pouvons préparer des catalyseurs à différentes teneurs en palladium.

SERIE "E" - Imprégnation par une solution ammoniacale de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Pour l'obtention de 10 g du support à 0.9 % de palladium, on dissout 0,200 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ dans 0.7 ml de NH_4OH - 10 N additionnés de 22 ml d'eau distillée ; la solution est donc alcaline (pH = 14).

Le liquide est versé sur le solide et le tout est agité. L'excès d'eau est chassé à 140°C dans un évaporateur rotatif sous vide. Les catalyseurs de couleur blanche, sont ensuite séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 h.

Comme pour la série "C", la variation de poids de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ donne des catalyseurs à différentes teneurs en palladium. De même, la silice cabosil est imprégnée avec une solution étendue à 120 ml.

I.2.2. DEPOT DE PALLADIUM PAR ECHANGE IONIQUE

SERIE "F" - Echange avec une solution ammoniacale de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Pour obtenir 10 g de catalyseur, on verse sur le support 22 ml d'une solution de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ de teneur désirée en palladium, plus 0.7 ml de NH_4OH - 10 N. Le support et le solide sont agités pendant 3 minutes puis le tout est filtré et lavé avec 500 ml d'eau distillée.

Les catalyseurs de couleur blanche ainsi obtenus sont ensuite séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 h.

Dans le cas de la silice, la solution est étendue à 120 ml pour mouiller convenablement le support.

SERIE "G" - Echange avec une solution aqueuse de K_2PdCl_4

Pour obtenir 10 g de catalyseur, on verse sur le support 22 ml d'une solution de K_2PdCl_4 de teneur désirée en palladium.

Le support et la solution sont agités durant 15 minutes. Puis le tout est filtré et lavé avec 500 ml d'eau distillée.

Les catalyseurs de couleur brique pour l'alumine et blanche pour la magnésie sont séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 h.

SERIE "W" - Zéolithes échangées avec une solution ammoniacale de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Cette série est préparée de la même façon que la série "F"

en utilisant comme supports différentes zéolithes.

I.3 ANALYSE DES CATALYSEURS

I.3.1. DOSAGE I.U. PALLADIUM

Le catalyseur est attaqué à l'acide fluorhydrique et à l'eau régale. La silice est éliminée sous forme de SiF_4 , le métal et l'alumine passent en solution. La teneur en palladium est déterminée par colorimétrie ⁽⁶⁶⁾ du complexe coloré rouge formé avec le sel "nitroso R" à p H = 3, la mesure est faite avec la longueur d'onde de 515 mμ.

Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux (3, 4, 5, 6, 7).

I.3.2. DOSAGE DU CHLORE

Le dosage du chlore a été effectué sur les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation.

On fait appel dans ce but à l'analyse par radioactivation, suivant la méthode décrite par Bussière et coll. ⁽⁶⁷⁾ ; 50 mg de catalyseur et des étalons de chlorure d'ammonium sont encapsulés dans du polyéthylène et irradiés dans la pile au moyen des tubes pneumatiques de la section d'application des radioéléments au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Les neutrons thermiques provoquent en particulier la réaction $^{37}\text{Cl} (n, \gamma) ^{38}\text{Cl}$. Ce dernier a une période de 37,3 mn et émet deux rayonnements d'énergies de 1,65 et 2,15 Me V qui sont utilisés pour le dosage.

Les mesures ont été faites sur des catalyseurs frais et ceux ayant subi une chimisorption de gaz en vue de la détermination des aires métalliques.

Le tableau (1) montre que la teneur en chlore des catalyseurs ayant chimisorbé O_2 , H_2 et CO est plus faible que celle des catalyseurs frais réduits. Ceci démontre des modifications de la nature chimique du catalyseur par le traitement utilisé dans les mesures de chimisorption.

On constate également que les catalyseurs préparés à partir du chlorure de palladium ammine ne contiennent pas d'avantage de chlore que le support seul.

SUPPORT % Al_2O_3	Cl	CAT. FRAIS	Cl	CAT. APRES CHIMISORPTION	Cl
2	0,020	C-2-0,9	0,372	C-2-0,9	0,032
		E-2-0,9	0,032	E-2-0,9	0,042
13	0,142	C-13-0,9	1,138	C-13-0,9	0,034
		E-13-0,9	0,054	-	-
25	0,196	C-25-0,9	0,618	-	-
		E-25-0,9	0,062	E-25-0,9	0,102
100	0,0	C-100-0,9	1,208	-	-

Tableau 1 - Teneur en chlore mg/g catalyseur,
des catalyseurs frais et après chimisorption.

I.3.3. MESURE DES AIRES TOTALES

La détermination des surfaces spécifiques de catalyseurs et des supports est faite suivant la méthode B.E.T. ⁽⁶⁸⁾ dans un appareillage de volumétrie classique ⁽⁶⁹⁾. On mesure l'adsorption d'azote à - 195°C sur 400 mg d'échantillon désorbé deux heures sous un vide de 10^{-3} torr à 300°C. La précision des mesures est de 5 % environ.

Les mesures sont rapportées dans le tableau (2), d'où il n'apparaît pas de différences notables entre le support seul et le catalyseur final.

SUPPORT	K-2	K-6	K-13	K-25	Al_2O_3	SiO_2
	720	680	550	440	327	320
SUPPORT IMPREGNE	680	610	535	400	-	-

Tableau 2 - Surface des catalyseurs en m^2/g .

I.4 RESULTATS OBTENUS

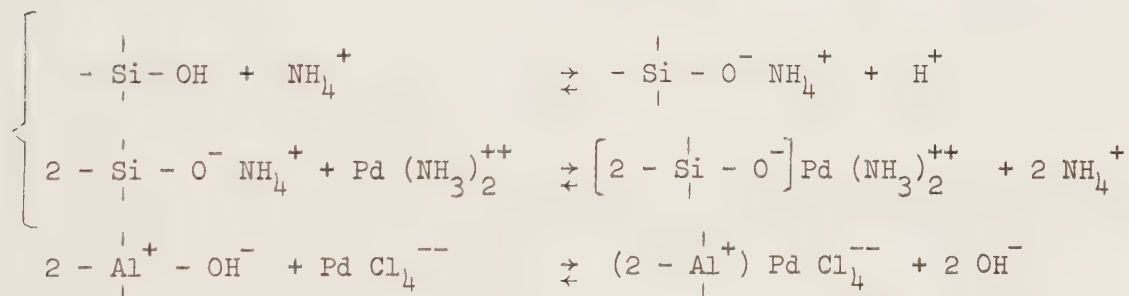
Nos catalyseurs sont classés en séries à l'aide de la nomenclature

utilisée dans la description de la méthode de préparation.

Dans la méthode d'imprégnation, la teneur en palladium est évidemment fixée à priori (tableaux 3, 4). Par contre, dans le cas de la méthode d'échange, seule une fraction du métal présent dans la solution est retenue par le support. Cette fraction est indiquée dans les tableaux (5, 6, 7).

I.5 DISCUSSION

Les résultats obtenus avec les échanges d'ions sont en bon accord avec ceux récemment publiés par Samanos et coll. (70-71). Ces auteurs ont en effet montré que la fixation de $\text{Pd} (\text{NH}_3)^{++}$ sur silice et de $\text{Pd} \text{Cl}_4^{--}$ sur alumine est un échange d'ions qu'on peut représenter par les équilibres :



Le fait que l'on fixe une fraction très variable du métal de la solution selon le support et la concentration suggère qu'un tel équilibre existe (72).

CATALYSEUR	SUPPORT	% Pd dosé
C - 0 - 0,9	SILICE	0,9± 0,03
C - 2 - 0,9	Si-Al 2 % Al_2O_3	"
C - 6 - 0,9	" 6 "	"
C - 13 - 0,9	" 13 "	"
C - 13 - 0,8	" " "	0,8
C - 13 - 0,6	" " "	0,6
C - 13 - 0,4	" " "	0,4
C - 13 - 0,2	" " "	0,2
C - 25 - 0,9	" 25 "	0,9
C - 100 - 0,9	γ ALUMINE	0,9

Tableau 3 - Série "C" imprégnation avec $Pd Cl_2$, HCl

CATALYSEUR	SUPPORT	% Pd dosé
E - 0 - 0,9	SILICE	0,9 0,03
E - 2 - 0,9	Si-Al 2 % Al_2O_3	0,9
E - 6 - 0,9	" 6 "	0,9
E - 13 - 0,9	" 13 "	0,9
E - 13 - 0,8	" " "	0,8
E - 13 - 0,6	" " "	0,6
E - 13 - 0,4	" " "	0,4
E - 13 - 0,2	" " "	0,2
E - 25 - 0,9	" 25 "	0,9
E - 100 - 0,9	ALUMINE	0,9

Tableau 4 - Série "E" imprégnation avec $Pd (NH_3)_2 Cl_2$,
 $NH_4 OH$

CATALYSEUR	SUPPORT	% Pd dosé	% Pd solution de départ	O % Pd retenu	p H solution
F - 0 - 0,90	SILICE	0,9	1,0	90	9
F - 0 - 0,54	"	0,54	0,6	90	9
F - 0 - 0,19	"	0,19	0,2	95	9
F - 0,1- 0,20	Si-Al 0,1%Al ₂ O ₃	-	0,2	-	7
F - 0,1- 0,5	" " "	-	0,5	-	9
F - 6 - 1,0	" 6 "	-	1,0	-	7
F - 6 - 0,5	" " "	-	0,5	-	7
F - 6 - 0,2	" " "	-	0,2	-	7
F - 13 - 1,25	" 13 "	1,25	2,0	62	6
F - 13 - 0,42	" " "	0,42	0,5	84	6
F - 13 - 0,17	" " "	0,17	0,2	82	6
F - 25 - 0,78	" 25 "	0,78	1,0	78	9
F - 25 - 0,48	" " "	0,48	0,5	96	9
F - 25 - 0,20	" " "	0,20	0,2	100	9
F - 100- 0,1	γ ALUMINE	0,10	1,0	10,0	10
F - 100- 0,5	"	-	0,5	-	10
F - 100- 0,07	"	0,07	0,2	34	10

Tableau 5 - Série "F" échange avec Pd (NH₃)₂ Cl₂, NH₄OH (pH 14)

CATALYSEUR	SUPPORT	% Pd dosé	% Pd solution de départ	% Pd retenu	p H solution
G - Mg - 1,4	MAGNESIE	1,40	2,0	70	9
G - Mg - 0,18	"	0,18	0,2	89	9
G - 100 - 1,0	ALUMINE	1,0	1,0	100	8
G - 100 - 0,5	"	0,5	0,5	100	8
G - 13 - 1,0	Si-Al 13%Al ₂ O ₃	-	1,0	-	7
G - 13 - 0,13	" " "	0,13	0,5	26	7

Tableau 6 - Série "G" échange avec K₂Fd Cl₄, H₂O (pH 7)

CATALYSEUR	SUPPORT	% Pd dosé	% Pd solution de départ	% Pd retenu	p H solution	Na % dans le support
HY - 1,2	NH ₄ Y	1,2	1,6	75	-	-
HY - 0,62	"	0,62	0,8	77	-	-
HY - 0,20	"	0,18	0,2	90	-	-
NaX - 4,6	NaX	4,6	7,0	65	9	7,5
NaX - 2	NaX	-	2,0	-	10	-
NaY - 5,1	NaY	5,1	7,0	72	7	4,1
NaY - 1,7	NaY	1,70	2,0	85	10	6,5
CaY - 5,5	CaY	5,5	7,0	78	7	-
CaY - 1,9	CaY	1,9	2,0	94	10	< 1
Ce ₁ Y - 2	Ce ₁ Y	2,0	2,0	100	10	5,2
Ce ₄ Y - 1,77	Ce ₄ Y	1,77	2,0	89	7	2,2
LaY - 1,86	LaY	1,86	2,0	93	10	1,5
MgY - 1,84	MgY	1,84	2,0	92	10	-

Tableau 7 - Série "W" zéolithes échangées avec Pd (NH₃)₂ Cl₂,
NH₄OH (pH 14)

D'autre part, l'observation que l'échange par le chlorure de palladium ammine est possible avec les solides contenant des protons (silice, silices-alumines) mais non avec ceux qui en sont dépourvus (magnésie) montre bien que ce sont les protons du solide qui sont responsables de la réaction observée.

Parallèlement, l'échange par le chloropalladate qui donne de très bons résultats avec les solides basiques tels que alumine ou magnésie est inutilisable avec la silice. La silice-alumine qui manifeste une certaine basicité se comporte ici de manière intermédiaire (tableau 8). Ce résultat est donc en faveur d'un échange des hydroxyles basiques, mécanisme déjà proposé par Samanos (70) dans le cas de l'alumine.

L'échange d'ions est bien connu dans le cas des tamis moléculaires et l'introduction du palladium n'est qu'une application des propriétés de ces solides.

Ces techniques présentent un double intérêt. La répartition du métal, étant due à une réaction chimique, est assez bonne comme on le verra plus loin et le solide obtenu est homogène à l'échelle macroscopique et même parfois à l'échelle microscopique.

Une généralisation de ces méthodes qui sont déjà couramment utilisées pour le nickel et le platine, est possible pour d'autres métaux. Il suffit pour cela d'utiliser les nombreux complexes de Werner dont la charge est soit négative soit positive.

SUPPORT	IONS	
	$\text{Pd} (\text{HN}_3)_2^{++}$	PdCl_4^{--}
SILICE	oui	non
ALUMINE	faible	oui
Si-Al	oui	faible
MAGNESIE	non	oui
ZEOLITHES	oui	non

Tableau 8 - Réactivité des supports pour les différents ions

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DISPERSION

INTRODUCTION

Dans notre étude, l'activité hydrogénante est liée à la phase métallique.

L'activité ramenée à la masse de catalyseur est considérablement modifiée quand la dispersion du métal varie. Une étude de l'activité catalytique des métaux supportés nécessite donc la mesure de la dispersion de la phase métallique.

Pour cela, des méthodes chimiques ou physiques peuvent être utilisées.

1° Méthodes chimiques

- La volumétrie qui suit la variation du volume d'un gaz au contact de la surface métallique.
- La gravimétrie qui mesure les variations de masse du gaz adsorbé par la phase métallique. La sensibilité des balances limite l'utilisation pratique aux adsorbats de masses moléculaires relativement élevées comme O_2 ou CO .
- La chromatographie (75-76) en utilisant l'échange hydrogène-deutérium sur le métal.

2° Méthodes physiques

- L'élargissement des raies de diffraction X du métal, technique généralement applicable avec des catalyseurs à teneur minimum de 2 % de métal. Les particules accessibles par cette mesure sont celles dont la taille est supérieure à une trentaine d'Angstroms.

- La microscopie électronique qui, avec un appareil de technologie moderne, permet de détecter les particules de taille de 5 à 8 Å.

Pour déterminer la dispersion du palladium sur nos catalyseurs, nous avons utilisé les techniques de chimisorption des gaz et, dans les cas favorables, la microscopie électronique.

La volumétrie et la gravimétrie ont fourni des résultats satisfaisants, la première pour la vérification de la stoechiométrie des adsorptions et la deuxième pour l'étude systématique de la dispersion sur 67 catalyseurs.

Cependant, dans le cas particulier du palladium ^(77, 80), certaines précautions sont nécessaires lorsque le gaz chimisorbé est l'hydrogène. Il est bien connu que l'hydrogène s'absorbe sur le palladium donnant des composés d'insertion, ce qui peut fausser la mesure de chimisorption.

Ce phénomène a fait l'objet de différents travaux : Uehara ⁽⁸¹⁾ dans l'étude de Pd/charbon et Pd/Si-Al montre que l'absorption de H₂ est très faible ou nulle sous une faible pression (10 torr) à des températures comprises entre 30°C et 150°C. Un résultat analogue est obtenu par Aben ⁽⁷⁷⁾ dans des travaux sur Pd/SiO₂ et Pd/Al₂O₃ où la dissolution est nulle à 70°C et sous 10 torrs de pression d'hydrogène.

L'hydrogène susceptible de rester absorbé est éliminé par une désorption sous vide pendant 30 minutes.

Tardy et Teichner ⁽⁸²⁾ montrent par désorption éclair sur un filament de palladium que l'hydrogène s'adsorbe sous une seule forme, alors que deux formes d'adsorption (correspondant à des enthalpies de 10 et 23 kcal/mole.) ont été observées sur le platine déposé ou non ⁽⁸³⁻⁸⁸⁾ et l'iridium ⁽⁸⁹⁾.

Ce résultat est donc en faveur d'une adsorption du type Pd-H.

Sur les catalyseurs supportés, Aben ⁽⁷⁷⁾ propose cette même stoechiométrie Pd-H pour l'adsorption d'hydrogène, sur la base de la comparaison des résultats obtenus par la chimisorption d'une part et l'examen des solides par microscopie électronique d'autre part.

Récemment, Sermon ^(79, 80) a obtenu cette même stoechiométrie Pd-H. Ses résultats sont étayés par des expériences de microscopie électronique, diffraction des rayons X, adsorptions de Krypton et d'hydrogène.

Cet ensemble de résultats concordants appuie donc l'hypothèse d'une adsorption à raison d'un hydrogène par palladium, au moins pour une adsorption sous très faible pression de ce réactif.

II. 1 TITRATION $H_2 - O_2$ SUR LE PLATINE

L'adsorption directe d'un gaz sur une surface métallique est la méthode la plus utilisée pour la mesure de la dispersion des métaux supportés, Pt/ Al_2O_3 ⁽⁹⁰⁻⁹²⁾, Pd/Si O_2 ⁽⁷⁷⁾, Pd/ Al_2O_3 ⁽⁹³⁾, mais ceci impose d'avoir une surface parfaitement propre qui ne contienne aucun résidu d'hydrogène ou d'oxygène qui puisse fausser la mesure.

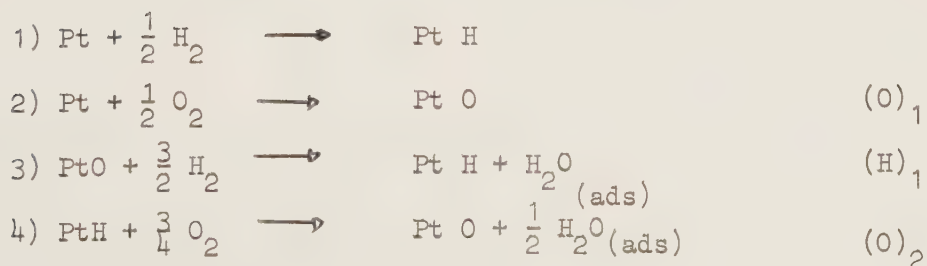
Benson et Boudart ^(94, 95) proposent de multiplier par 3 la valeur de l'adsorption irréversible de l'hydrogène en utilisant une méthode indirecte qui consiste à effectuer une réaction entre l'oxygène et l'hydrogène adsorbés sur la surface métallique avec formation d'eau qui est retenue par le support.

Cette technique a été abondamment étudiée dans le cas du platine. Certains désaccords se manifestent en ce qui concerne la stoechiométrie de l'interaction.

Les équations proposées par Benson et Boudart qui travaillent sous une pression d'hydrogène assez élevée (200 torr) sont les suivantes :

Equations proposées par BENSON-BOUDART

Schéma I



Cette stoechiométrie a fait l'objet d'une controverse. Mears et Hansford ⁽⁹⁶⁾ proposent une adsorption d'hydrogène sous forme Pt - H_2 . Barbeaux

et al. (17) ont conduit à la fois Benson et Boudart (18) et Meers et Hunsford (19) montrant que l'adsorption d'hydrogène correspond à $V_1 = 2$ sous pression élevée de ce gaz, mais qu'une adsorption réversible sous forme $V_1 = 1$ a lieu sous pression élevée.

Equations proposées par Wilson et Hunsford

Schéma II

- 1) $V_1 + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons V_1 H$
- 2) $V_1 + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons V_1 H$ (1)
- 3) $V_1 H + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons V_1 H_2 + \frac{1}{2} H_2 (ads)$ (2)
- 4) $V_1 H_2 + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons V_1 H_2 + \frac{1}{2} H_2 (ads)$ (3)

Récemment, Hall (20, 21) a repris ces expériences et rapporte une stoechiométrie 1-1-2 (Benson et Boudart pour les catalyseurs dont les tailles de cristallites sont supérieures à 10^3 Å et une stoechiométrie 2-1-1 (Meers et Hunsford) au-dessous de cette taille, comparant les résultats obtenus par adsorption d'hydrogène à pression très faible et par microscopie électronique.

Il propose une série d'équations dans lesquelles l'adsorption d'hydrogène est représentée sous forme $V_1 = 2$, mais dans lesquelles l'adsorption d'oxygène peut être influencée par la taille des particules.

Equations proposées par Wilson-Hall

Schéma III

- 1) $2 V_1 + H_2 \rightleftharpoons 2 V_1 H$
- 2) $2 V_1 + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons V_1 H_2$
- 3) $V_1 H_2 + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons 2 V_1 H + \frac{1}{2} H_2 (ads)$

On aurait une adsorption de type Pt_2O sur des catalyseurs très dispersés, du type de ceux utilisés par Mears et Hansford et une stoechiométrie $Pt - O$ pour des particules de l'ordre de $30 \text{ \AA}$, c'est-à-dire pour les catalyseurs semblables à ceux utilisés par Boudart.

II. METHODES EXPERIMENTALES

II.2.1. APPAREILLAGE

La détermination de la dispersion par volumétrie a été faite dans un appareillage en verre classique et une technique bien connue ⁽⁶⁹⁾. Les déterminations gravimétriques ont été faites dans une électrobalance "Sartorius 4102" d'une sensibilité de $1 \mu g$, équipée de nacelles et tubes en quartz chauffés par un four thermorégularisé à sonde de platine. Un thermocouple inséré dans le tube de quartz assure une mesure de température assez proche de celle de l'échantillon. L'électrobalance est couplée à une rampe à vide équipée d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure qui permettent d'obtenir dans le système un vide de 10^{-5} torr (fig. 2).

II.2.2. MODE OPERATOIRE

1° Détermination de l'aire du palladium déposé sur SiO_2 , Al_2O_3 , MgO et $Si-Al$

300 mg de catalyseur sont chauffés sous hydrogène à $400^\circ C$ à la vitesse de $5,6^\circ C/min$.

Le solide est maintenu 2 h à cette température, sous un débit d'hydrogène de $1,8 \text{ l/h}$.

Le catalyseur est ensuite traité sous vide puis ramené à la température ambiante et laissé toute la nuit sous vide dynamique.

L'adsorption des gaz est faite selon les cycles suivants (cf. schéma II)

- 1 - Introduction à température ambiante de 100 torr d'oxygène.
- 2 - Mise sous vide jusqu'à l'équilibre, masse d'oxygène adsorbé : $(O)_1$.
- 3 - Introduction à 70°C de 7 torr d'hydrogène.
- 4 - Mise sous vide pendant 45 minutes, masse d'hydrogène adsorbé : $(H)_1$.
- 5 - Introduction à température ambiante de 100 torr d'oxygène.
- 6 - Mise sous vide jusqu'à l'équilibre, masse d'oxygène adsorbé : $(O)_2$.

Puis, on recommence un nouveau cycle par l'adsorption d'hydrogène.

Dans le cas de l'adsorption de CO après l'étape 6, l'expérience se poursuit par :

- 7 - Introduction à 70°C de 7 torr d'hydrogène.
- 8 - Mise sous vide pendant 45 minutes.
- 9 - Introduction à température ambiante de 100 torr de CO.
- 10 - Mise sous vide jusqu'à l'équilibre.
- 11 - Introduction à 70°C de 7 torr d'hydrogène
- 12 - Mise sous vide pendant 45 minutes.

Puis, on refait éventuellement un cycle d'adsorption H_2-O_2 .

2° Détermination de l'aire du palladium sur zéolithes échangées ou décationisées

Pour les zéolithes, nous avons appliqué deux méthodes de réduction in situ.

- Traitement préalable à 500°C sous N_2 , puis réduction à 300°C pendant 1 heure sous courant d'hydrogène (1,8 l/h) suivie d'une remise sous vide pendant 1 h.

- Réduction directe à 300°C sous courant d'hydrogène suivie d'une remise sous vide pendant 1 h.

Les échantillons sont ramenés à la température ambiante puis désorbés toute la nuit sous vide.

Les cycles de titration O_2-H_2 sont effectués dans les mêmes conditions que pour les autres catalyseurs.

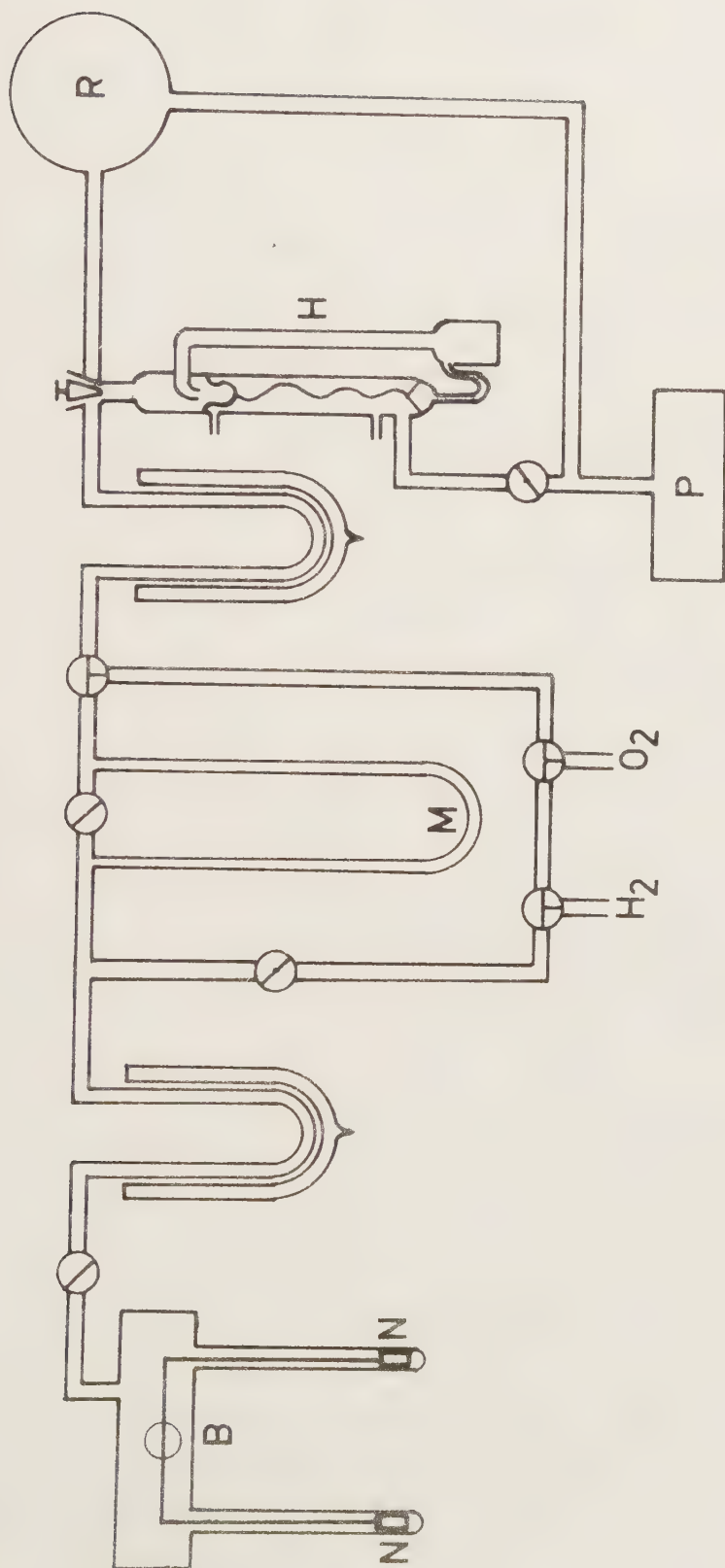


FIG. 2 : Système gravimétrique

R Réserve de vide
 H Pompe à diffusion de mercure
 P Pompe à palettes
 M Manomètre
 B Balance
 N Nacelles

II.2.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

1° Préparation de l'échantillon

La détermination de la dispersion par microscopie électronique a été effectuée avec un appareil de type JEM - 100 B. dont la résolution est de 3,5 Å.

Les échantillons sont préparés selon la méthode de réplique extractive. La poudre est d'abord dispersée dans un liquide suspensif (alcool), à l'aide d'un appareil à ultrasons, afin de séparer les agglomérats. La suspension est déposée sur une feuille de mica clivé et séché à l'infrarouge. Elle est ensuite recouverte d'un film évaporé de carbone.

Cette préparation est passée dans une solution d'acide fluorhydrique (1 %) qui dissout le support libérant le film évaporé qui est récupéré sur une grille porte-objets.

C'est la grille finale qui est examinée dans le microscope.

2° Détermination de la taille des particules

La difficulté principale pour mesurer une taille moyenne par microscopie est d'avoir un échantillon représentatif du catalyseur.

Il faut donc tirer un grand nombre de photographies à des grossissements différents pour s'assurer que les grosses particules n'échappent pas à l'observation. Si l'échantillon étudié présente une répartition régulière et assez étroite de tailles de particules, une mesure de la taille moyenne est envisageable.

Pour cela, on sélectionne une quinzaine de clichés représentatifs du solide et sur ceux-ci, on fait le décompte du nombre n_i des particules ayant un diamètre compris entre d_i et $d_i + \Delta d$. Il est évident que la mesure est d'autant meilleure que le nombre de particules comptées est grand.

Ceci permet d'obtenir les distributions représentées sur les figures 3 et 4.

Le diamètre moyen est obtenu par l'expression $\bar{d}_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$ et représente un rapport volume/surface de grains analogue à celui qu'on peut calculer par chimisorption, donc comparable à celui-ci.

Nous comptons entre 1.000 et 2.500 particules selon les catalyseurs. Un tel nombre est généralement considéré comme assurant une incertitude acceptable dans le comptage.

II.3 RESULTATS OBTENUS

Nous présentons d'abord les résultats permettant une comparaison des différentes méthodes de mesure. Dans une deuxième partie, seront exposés les résultats relatifs à l'efficacité des diverses techniques de préparation des catalyseurs pour ce qui concerne la dispersion de la phase métallique.

II.3.1. VALIDITE DE LA METHODE DE MESURE DE LA DISPERSION

II.3.1.1. Stoechiométrie sur le Palladium

L'emploi de la méthode de Benson et Boudart pour la détermination de la dispersion de palladium supporté nécessite une vérification de la stoechiométrie des réactions sur nos catalyseurs, car à notre connaissance, cette méthode n'a pas encore été appliquée à ce métal.

Si nous avons la stoechiométrie de Benson et Boudart, nous aurons un rapport :

$$\frac{(H)_1}{(O)_{1/16}} = 3 \quad \text{et} \quad \frac{(O)_2}{(O)_1} = 1,5 \quad (\text{Schéma I})$$

et avec la stoechiométrie de Mears-Hansford, nous aurons :

$$\frac{(H)_1}{(O)_1} = 4 \quad \text{et} \quad \frac{(O)_2}{(O)_1} = 2 \quad (\text{Schéma II})$$

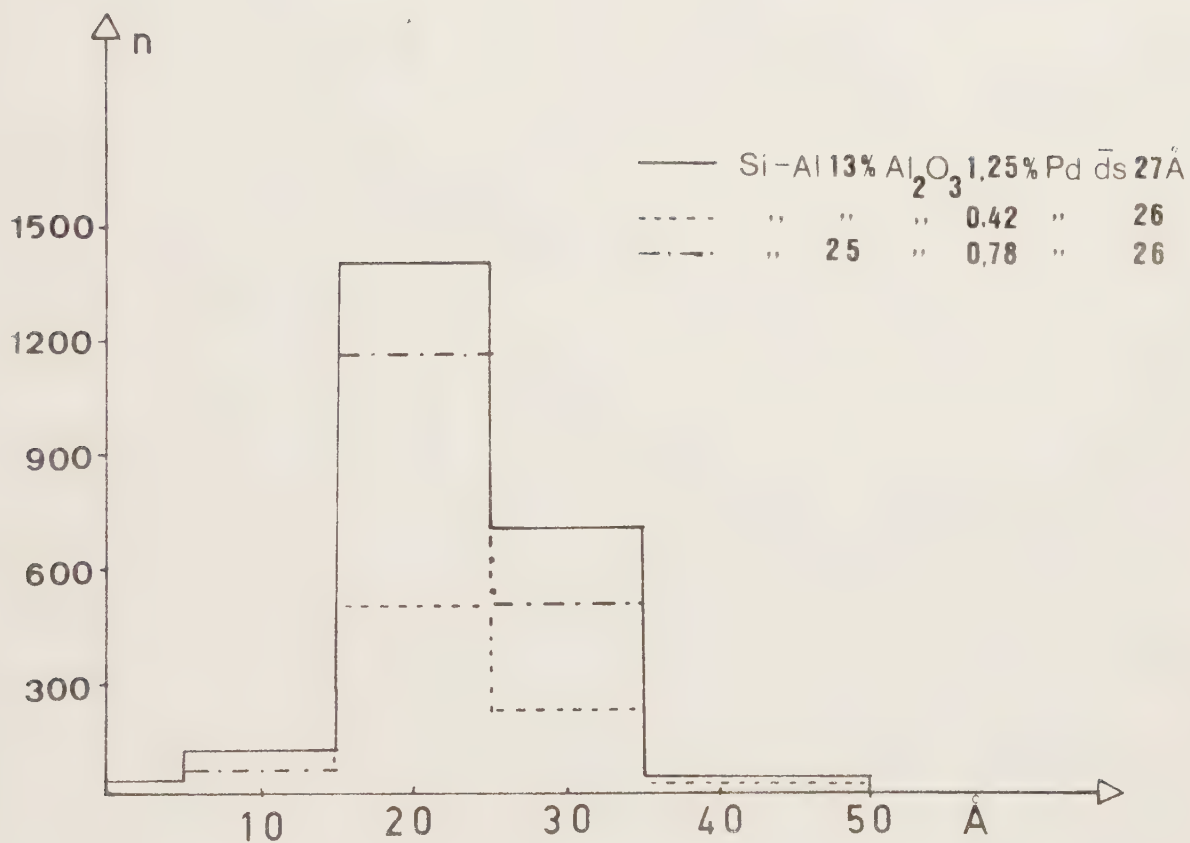


FIG. 3 : Distribution de la taille des particules de catalyseurs échangés avec $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

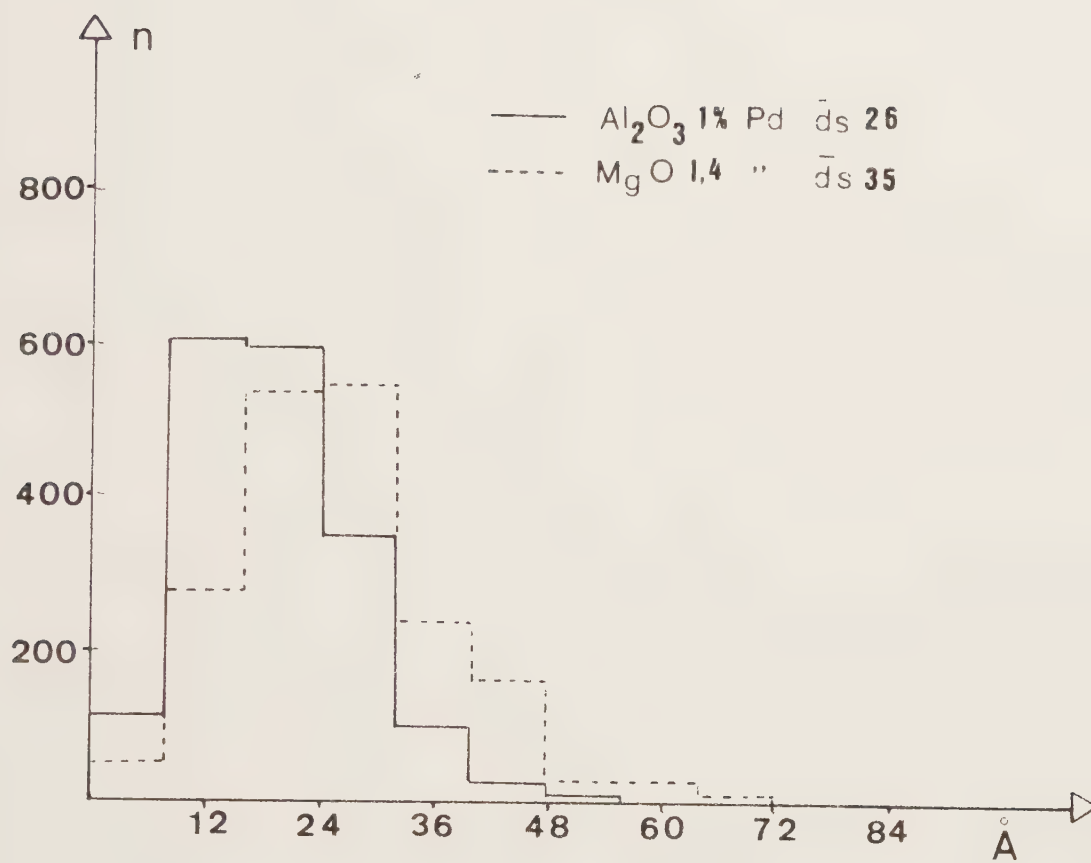


FIG. 4 : Distribution de la taille des particules de catalyseurs échangés avec K_2PdCl_4 .

Le rapport $\frac{(H)_1}{(O)_1}$ a été vérifié par volumétrie et par gravimétrie dans certains cas favorables lorsque l'adsorption d'hydrogène est suffisamment grande pour que la sensibilité de la balance permette la mesure (tableau 9). La mesure gravimétrique reste toujours utilisable pour la mesure du rapport $\frac{(O)_2}{(O)_1}$ (tableau 10).

Il a été vérifié dans des mesures séparées avec le support seul que celui-ci n'adsorbe pas les réactifs. Dans le cas où une telle adsorption se produit (HY, LaY) l'adsorption obtenue est corrigée par rapport à celle du support.

CATALYSEUR	$(H)_1$ μ g/g cat	$(O)_1$ μ g/g cat	$\frac{(H)_1}{(O)_1 \cdot 16}$
F-100-0,07	13	87	2,5
G-Mg -1,4	146	990	2,4
F-25 -0,78	100	740	2,2
F-25 -0,48	67	310	3,4
HY - 0,62	40	230	2,8
LaY - 1,86	134	630	3,4
NaY - 1,7	67	410	2,6

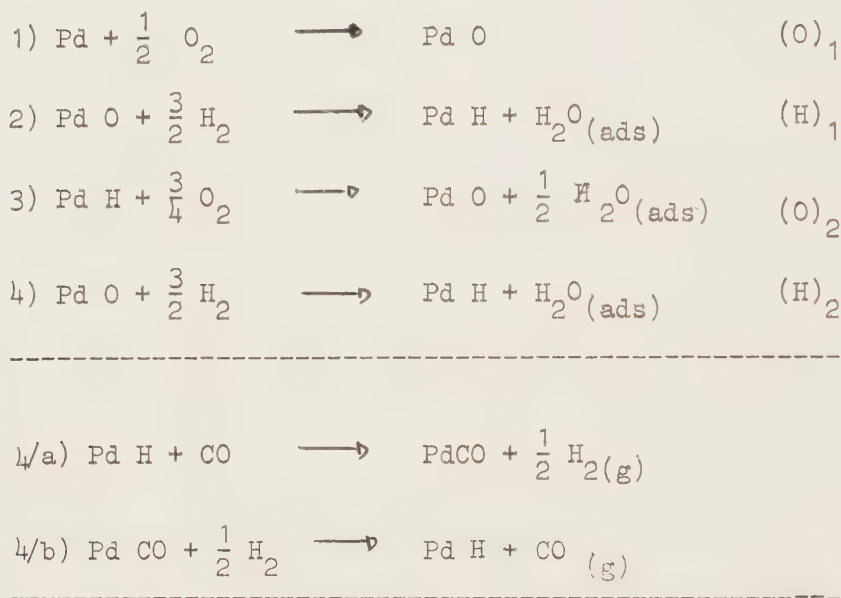
Tableau 9 - Vérification du rapport $\frac{(H)_1}{(O)_1 \cdot 16}$ de la titration chimique des catalyseurs palladiés.

CATALYSEUR	$(O)_1$ μ g/g cat	$(O)_2$ μ g/g cat	$\frac{(O)_2}{(O)_1}$	CATALYSEUR	$(O)_1$ μ g/g cat	$(O)_2$ μ g/g cat	$\frac{(O)_2}{(O)_1}$
E-13-0,2	67	106	1,6	G-13-1	40	53	1,33
F-13-1,2	670	840	1,26	G-100-0,5	385	500	1,30
F- 6 - 1	385	510	1,34	G-Mg-1,4	990	1320	1,34
F- 6 -0,5	172	255	1,50	G-Mg-0,2	164	210	1,30
F-100-0,1	200	265	1,34	HY- 0,2	53	80	1,50
F-100-0,07	87	140	1,60	HY - 0,8	132	200	1,50
F- 0,1-0,2	132	172	1,30	NaX-7	1000	1400	1,40
-	-	-	-	NaX-2	450	720	1,60

Tableau 10 - Vérification du rapport $\frac{(O)_2}{(O)_1}$ de la titration chimique des catalyseurs palladiés.

Il ressort des tableaux 9 et 10 que la stoechiométrie sur le palladium déposé est plus proche de celle proposée par Benson et Boudart, que de celle de Mears et Hansford. C'est donc la première que nous utiliserons dans nos déterminations. Les équations représentant la titration sont les suivantes :

Schéma IV



Ce résultat est en bon accord avec les données de la bibliographie (77-80, 82) selon lesquelles l'hydrogène s'adsorbe sous forme Pd - H. On peut en déduire que la variation de stoechiométrie de l'adsorption d'oxygène, décrite par Hall, ne se produit pas ici, peut-être du fait de la dispersion moyenne de nos catalyseurs.

Notons avec Hall (98, 99) que l'utilisation erronée de l'une ou de l'autre des stoechiométries dans les calculs d'aires métalliques conduit dans les cas extrêmes à des erreurs de 15 %.

II.3.1.2. Adsorption de CO

La détermination des aires métalliques par adsorption de CO a été effectuée sur plusieurs échantillons. Le principe de la méthode que nous avons utilisée consiste à déplacer l'hydrogène adsorbé par le CO de la phase gazeuse selon les équations 4a. et 4b. du Schéma IV. Cette méthode a pu être appliquée car les chaleurs d'adsorption du CO ⁽¹⁰⁰⁾ et de l'hydrogène ⁽⁸³⁾ sont voisines et rendent l'échange possible par variation des paramètres thermodynamiques pression-température.

Le tableau 11 représente le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{Pd}}$, nombre de molécules de CO fixées par rapport au nombre d'atomes de palladium déterminé par titration H_2-O_2 .

CATALYSEUR	CO (O) ₂		$\frac{\text{CO}}{\text{Pd}}$
	μg/g cat.		
C - 0 - 0,9	200	176	1,0
E - 0 - 0,9	700	580	1,07
E - 25 - 0,9	126	122	0,92
C - 100 - 0,9	700	679	0,90
F - 13 - 1,2	1060	900	1,04
C - 2 - 0,9	182	150	1,07

Tableau 11 - Vérification du rapport $\frac{\text{CO}}{\text{Pd}}$ sur divers catalyseurs palladiés

Comme on peut le constater, l'accord entre les deux techniques est assez bon et conduit à admettre une adsorption de CO sous forme linéaire.

II.3.1.3 Comparaison des Résultats de Chimisorption et de Microscopie

Les distributions de tailles des particules sur les catalyseurs étudiés par microscopie électronique sont rassemblées dans les figures 3 et 4. La comparaison des résultats obtenus par microscopie et par chimisorption est résumée dans le tableau 12.

SUPPORT	% Pd	% D	$\bar{d}$ Å gravi- métrie	$\bar{d}$ Å micros- copie
Si-Al 13 % Al ₂ O ₃	0,42	35	29	24
Si-Al 13 % Al ₂ O ₃	1,20	30	34	26
Si-Al 25 % Al ₂ O ₃	0,78	36	36	24
MgO	1,40	39	25	35
Al ₂ O ₃	1,0	42	25	26

Tableau 12 - Comparaison des résultats des mesures de tailles des particules obtenues par chimisorption et par microscopie électronique.

La taille moyenne est calculée à partir des résultats de chimisorption selon les hypothèses suivantes :

1a. $\frac{H}{Pd} = \frac{O}{Pd} = 1$ à la surface du solide.

2a. 1 m² de palladium contient $1,2 \cdot 10^{19}$ atomes, ce qui représente une densité moyenne entre celle des plans 110 et 111 (0,94 et $1,54 \cdot 10^{19}$ atomes/m²).

3a. Les particules sont sphériques.

L'hypothèse n° 2 est évidemment difficile à vérifier et introduit une indétermination de 15 % sur la mesure des tailles de particules par chimisorption.

L'accord entre les tailles moyennes obtenues par les deux méthodes est donc assez satisfaisant, compte tenu de la marge d'erreur inhérente à chaque détermination.

II.3.1.4 Conclusion

Les trois méthodes assez différentes de détermination de la dispersion de palladium donnent des résultats en bon accord. Il semblent donc possible d'admettre que les équations de Benson et Boudart sont utilisables pour la mesure de la dispersion de la phase métallique.

Dans la suite de ce travail, nous appliquons cette technique au palladium déposé sur de nombreux supports, dont les zéolithes. Dans ce dernier cas, une vérification directe par une méthode physique est impossible pour l'instant et nous supposons donc que la méthode est utilisable.

Cette hypothèse n'est cependant pas entièrement gratuite ainsi que le montrent les résultats relatifs aux zéolithes palladiées dans les tableaux 9 et 10.

II.3.2. EFFICACITE DES TECHNIQUES

Rappelons ici que les adsorptions d'oxygène $(O)_2$ et $(O)_3$ sont reproductibles à moins de 5 % près et que la moyenne de deux adsorptions a été prise pour calculer les dispersions.

II.3.2.1. Imprégnation

Les supports traités dans les mêmes conditions mais en absence de palladium n'adsorbent pas d'oxygène sous forme irréversible. Les valeurs de la dispersion obtenues avec les catalyseurs sont rapportées dans les tableaux 13 et 14.

Il ressort de ces tableaux que la méthode d'imprégnation utilisée pour leur préparation donne des dispersions assez faibles à l'exception de la silice et du catalyseur à faible teneur en palladium dans la série "E" et de l'alumine et du catalyseur à faible teneur en palladium dans la série "C". Ceci peut s'expliquer par la rapidité des réactions d'échange dans les deux cas. Nous obtenons donc des catalyseurs assez voisins de ceux préparés par échange ionique.

CATALYSEUR	Ads O_2 mg/g cat	m^2/g cat	m^2/g Pd	DISPERSION %	ϕ $\text{\AA}$
C - 0 - 0,9	0,079	0,165	16,5	3,4	360
C - 2 - 0,9	0,150	0,313	31,3	6,6	191
C - 6 - 0,9	0,099	0,207	20,7	4,3	289
C - 13 - 0,9	0,178	0,372	37,2	7,8	134
C - 13 - 0,8	0,178	0,372	46,5	8,9	107
C - 13 - 0,6	0,184	0,382	64,0	12,8	78
C - 13 - 0,2	0,112	0,234	117,4	23,0	42
C - 25 - 0,9	0,099	0,165	16,50	4,3	289
C - 100- 0,9	0,679	1,421	142,0	29,9	35

Tableau 13 - Imprégnation par $Pd Cl_2$, HCl ; valeurs des aires métalliques

CATALYSEUR	Ads O_2 mg/g cat	m^2/g cat	m^2/g Pd	% DISPERSION	ϕ $\text{\AA}$
E - 0 - 0,9	0,580	1,215	121,5	25,6	40
E - 2 - 0,9	0,072	0,151	15,9	3,2	390
E - 6 - 0,9	0,105	0,221	22,1	9,6	270
E - 13 - 0,9	0,138	0,290	29,0	6,1	206
E - 13 - 0,8	0,153	0,319	39,9	7,9	126
E - 13 - 0,6	0,140	0,285	47,5	9,7	106
E - 13 - 0,2	0,105	0,209	100,0	20,0	50
E - 25 - 0,9	0,122	0,255	25,5	5,3	270
E - 100- 0,9	0,323	0,676	67,6	14,2	89

Tableau 14 - Imprégnation par $Pd (NH_3)_2 Cl_2$, $NH_4 OH$; valeurs des aires métalliques.

Avec les autres supports, une partie du métal est déposée par échange et une autre partie par cristallisation du sel d'imprégnation dans les pores. Ceci est vérifié par l'étude au microscope électronique du catalyseur E-2-0,9 qui montre une double répartition, d'une part des grains fins ($\phi < 50 \text{ \AA}$), d'autre part des grosses particules ($\phi \approx 250 \text{ \AA}$).

La relation entre la quantité d'oxygène chimisorbé par gramme de catalyseur et la teneur en métal est représentée sur la figure 5 ; il ressort que la dispersion diminue constamment pour des teneurs en métal supérieures à 0,6 % comme le montre la figure 6.

I.3.2.2. Echange d'ions

L'adsorption irréversible d'oxygène sur les supports seuls traités de la même façon, mais en l'absence de palladium est nulle dans cette série comme dans la précédente.

Les valeurs des dispersions obtenues pour ces catalyseurs sont rapportées dans les tableaux 15 et 16.

Il est évident d'après ces résultats que la méthode d'échange ionique donne des solides sur lesquels la dispersion de la phase métallique est assez bonne et constante. La dispersion est bien meilleure que celle obtenue avec les catalyseurs préparés par imprégnation à l'exception des deux cas déjà cités.

La quantité d'oxygène adsorbé irréversiblement varie linéairement en fonction de la teneur en métal comme le montrent les figures 7 et 8.

Ceci démontre que la dispersion du métal varie peu avec la teneur en palladium sur un support donné.

Le fait est illustré sur les figures 9 et 10 qui représentent les variations de la taille de cristallites et de la dispersion en fonction de la teneur en métal.

CATALYSEUR	Ads O ₂ mg/g cat	m ² /g cat	m ² /g Pd	% DISPERSION	φ Å
F - 0 - 0,9	0,810	1,608	186	37	27
F - 0 - 0,54	0,400	0,830	154	31	32
F - 0 - 0,19	0,132	0,275	162	32	31
F - 0,1- 0,5	0,550	1,120	-	-	-
F - 0,1- 0,2	0,174	0,350	-	-	-
F - 6 - 1	0,470	0,960	-	-	-
F - 6 - 0,5	0,260	0,530	-	-	-
F - 6 - 0,2	0,132	0,270	-	-	-
F - 13 - 1,25	0,790	1,660	132	26	37
F - 13 - 0,42	0,346	0,720	170	34	29
F - 13 - 0,17	0,132	0,275	162	32	31
F - 25 - 0,78	0,670	1,380	178	36	28
F - 25 - 0,48	0,365	0,760	158	32	31
F - 25 - 0,2	0,140	0,290	145	29	34
F - 100- 0,1	0,260	0,540	540	100	9
F - 100- 0,07	0,140	0,290	425	86	11

Tableau 15 - Echange avec Pd (NH₃)₂ Cl₂, NH₄OH ; valeurs des aires métalliques.

CATALYSEUR	Ads O ₂ mg/g cat	m ² /g cat	m ² /g Pd	% DISPERSION	φ Å
G -Mg - 1,4	1,340	2,800	200	39	25
G -Mg - 0,18	0,200	0,400	230	48	22
G -100- 1,0	1,000	2,050	205	42	25
G -100- 0,5	0,500	1,000	200	42	25
G -13 - 0,13	0,060	0,124	95	19	52

Tableau 16 - Echange avec K₂Pd Cl₄, H₂O ; valeurs des aires métalliques.

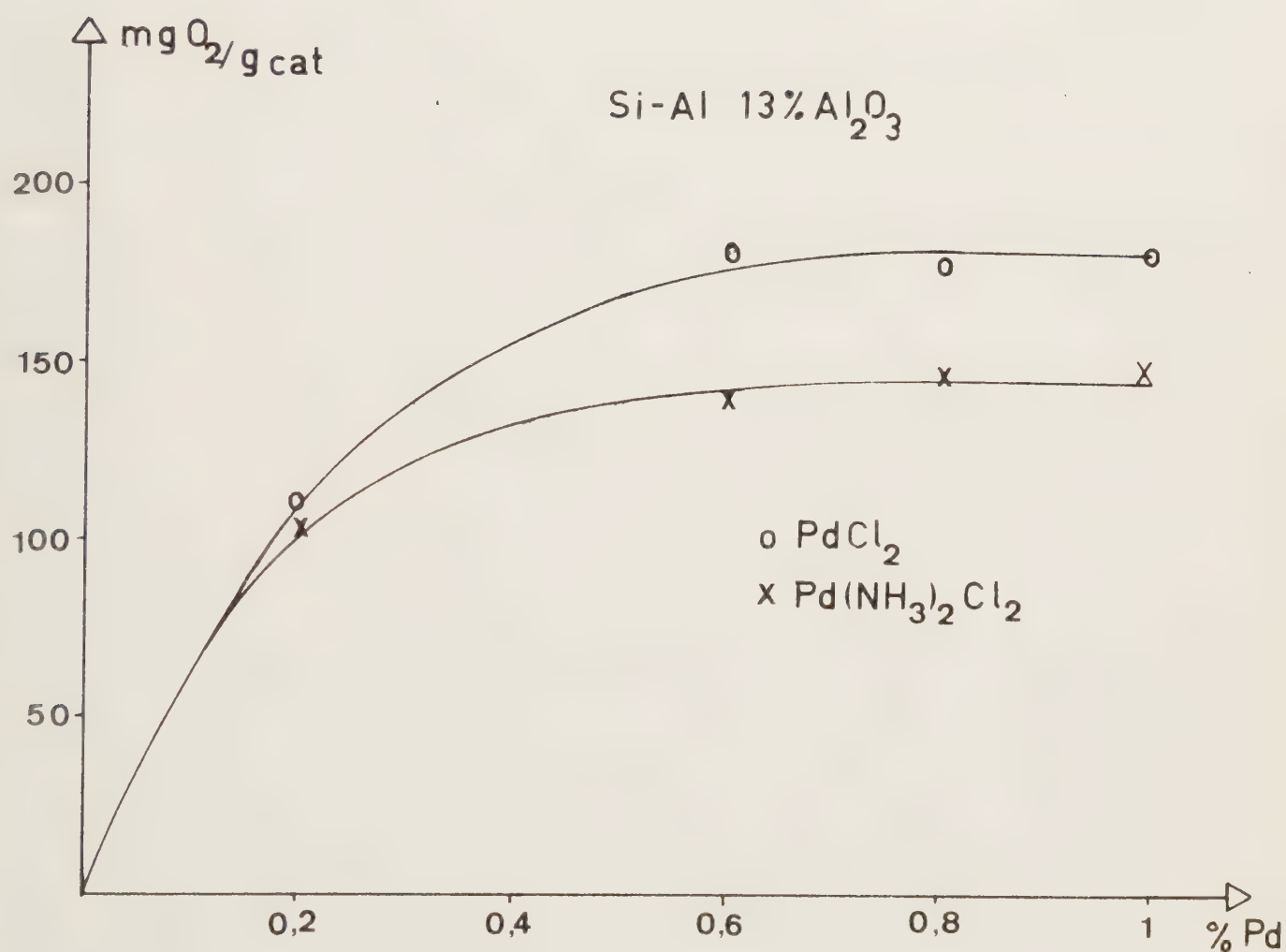


FIG. 5 : Relation entre la quantité d'oxygène chimisorbé et la teneur en palladium ;
Catalyseurs imprégnés.

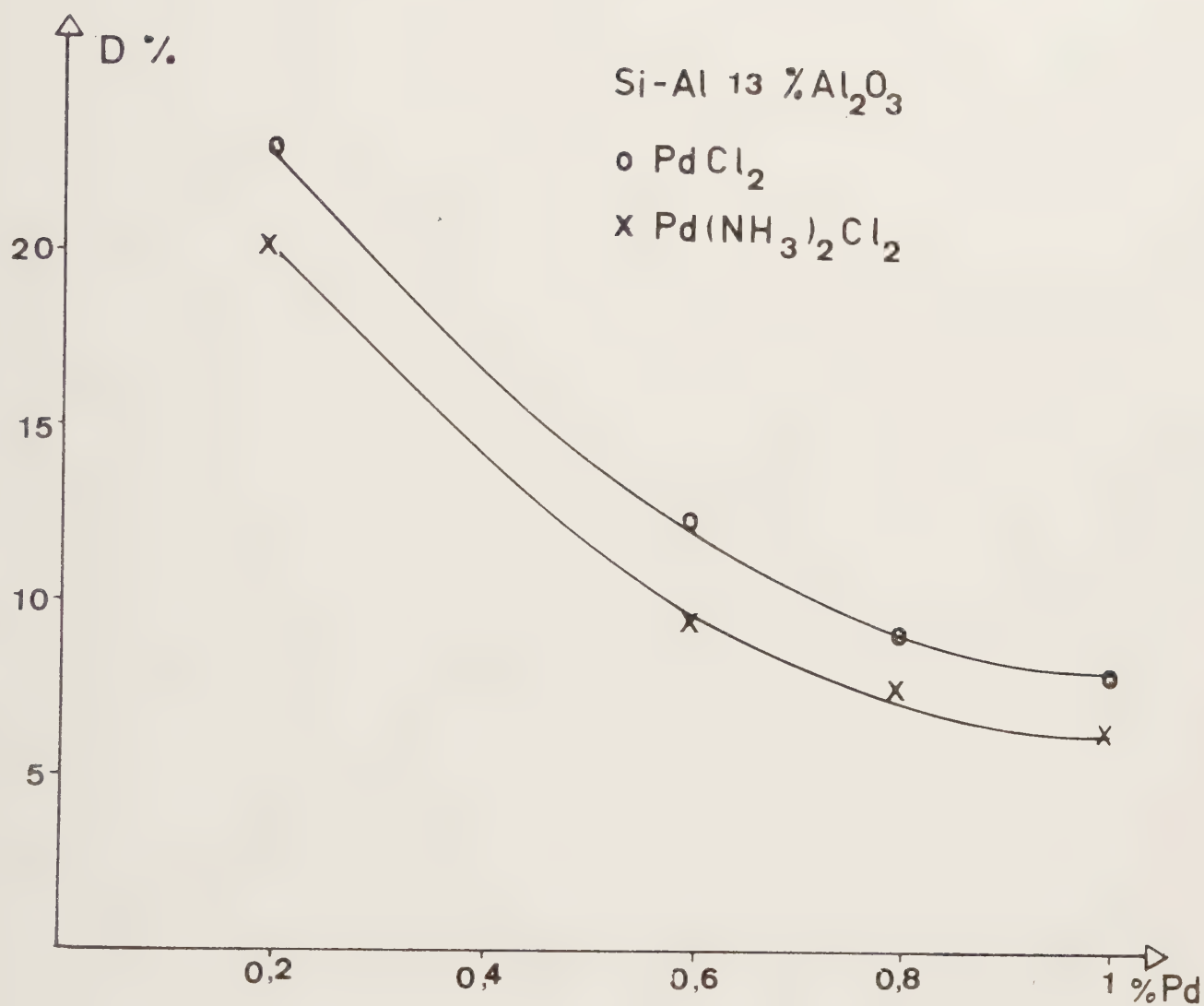


FIG. 6 : Relation entre le pourcentage de dispersion et la teneur en palladium ;
Catalyseurs imprégnés.

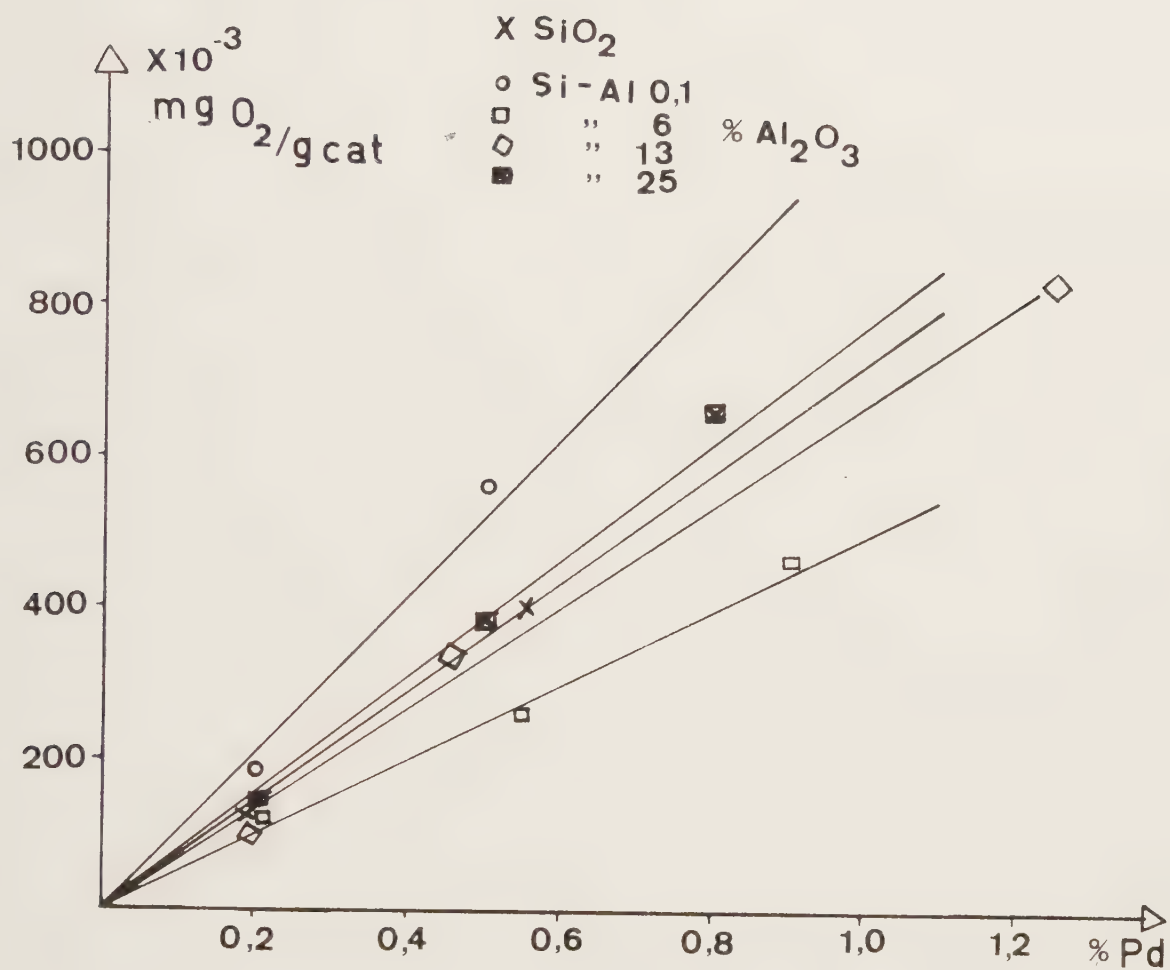


FIG. 7 : Relation entre la quantité d'oxygène chimisorbé et la teneur en palladium ;
Catalyseurs échangés avec $Pd (NH_3)_2 Cl_2$.

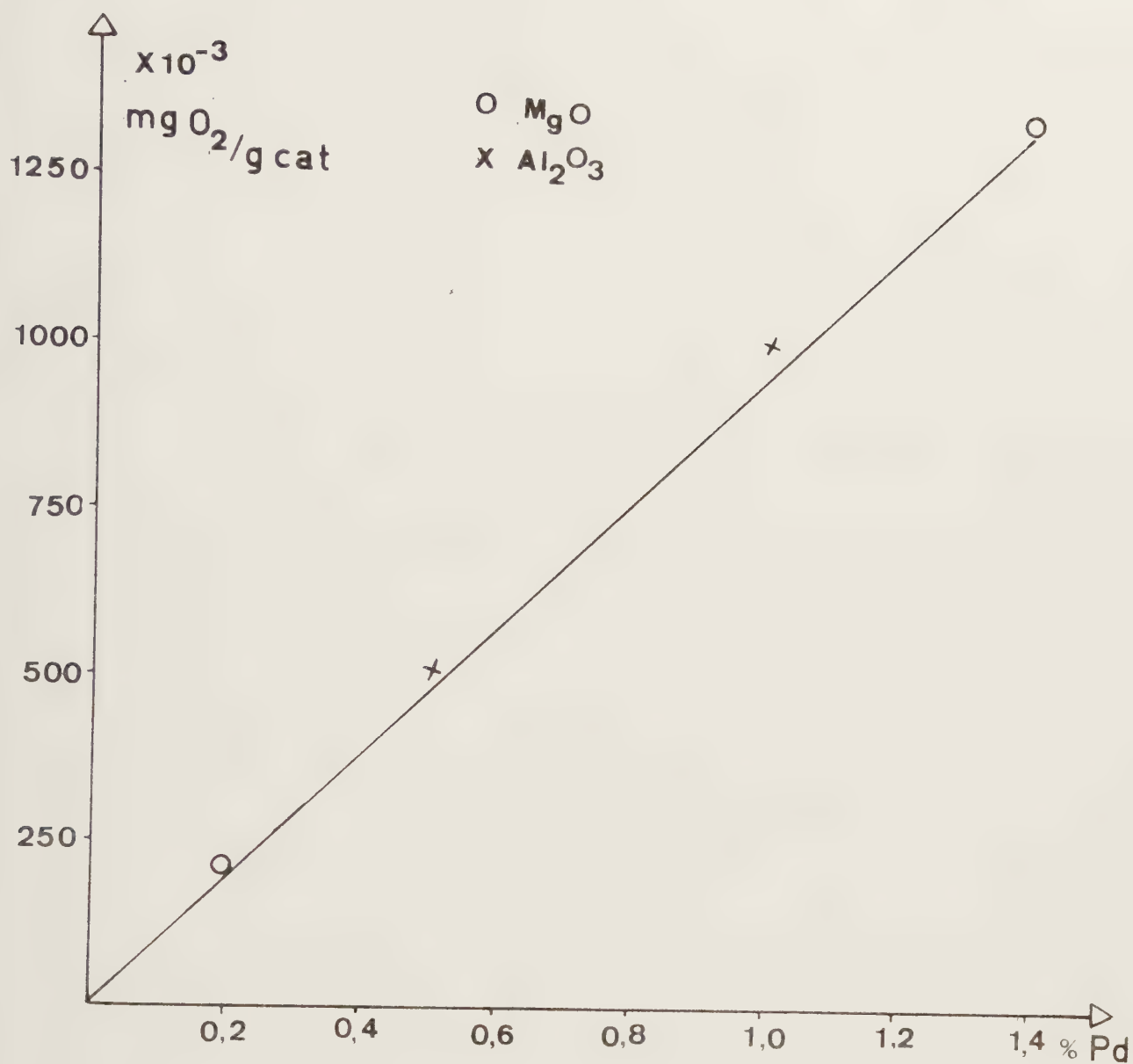


FIG. 8 : Relation entre la quantité d'oxygène chimisorbé et la teneur en palladium ;
Catalyseurs échangés avec K_2PdCl_4 .

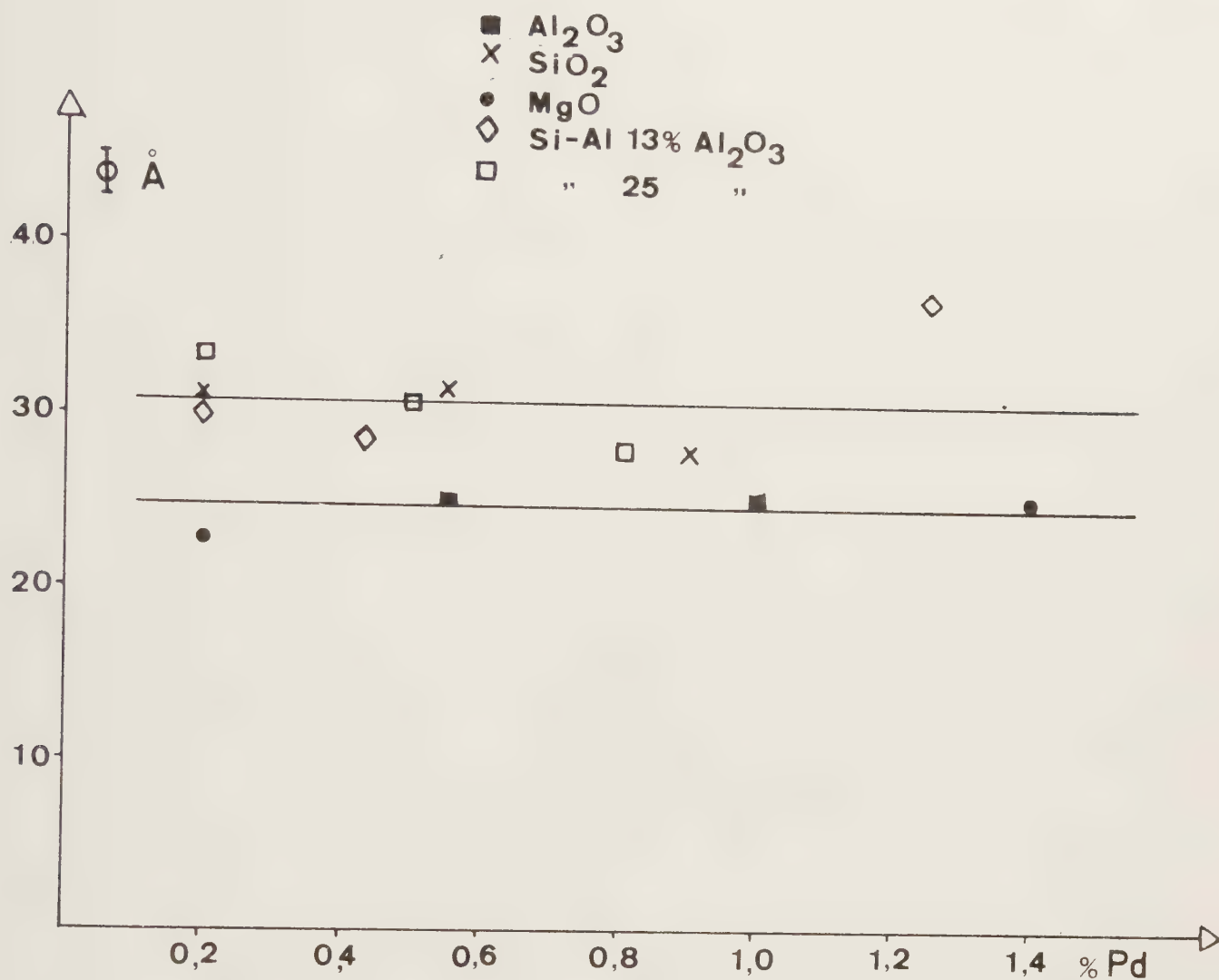


FIG. 9 : Relation entre la taille des particules et la teneur en palladium ; Catalyseurs échangés.



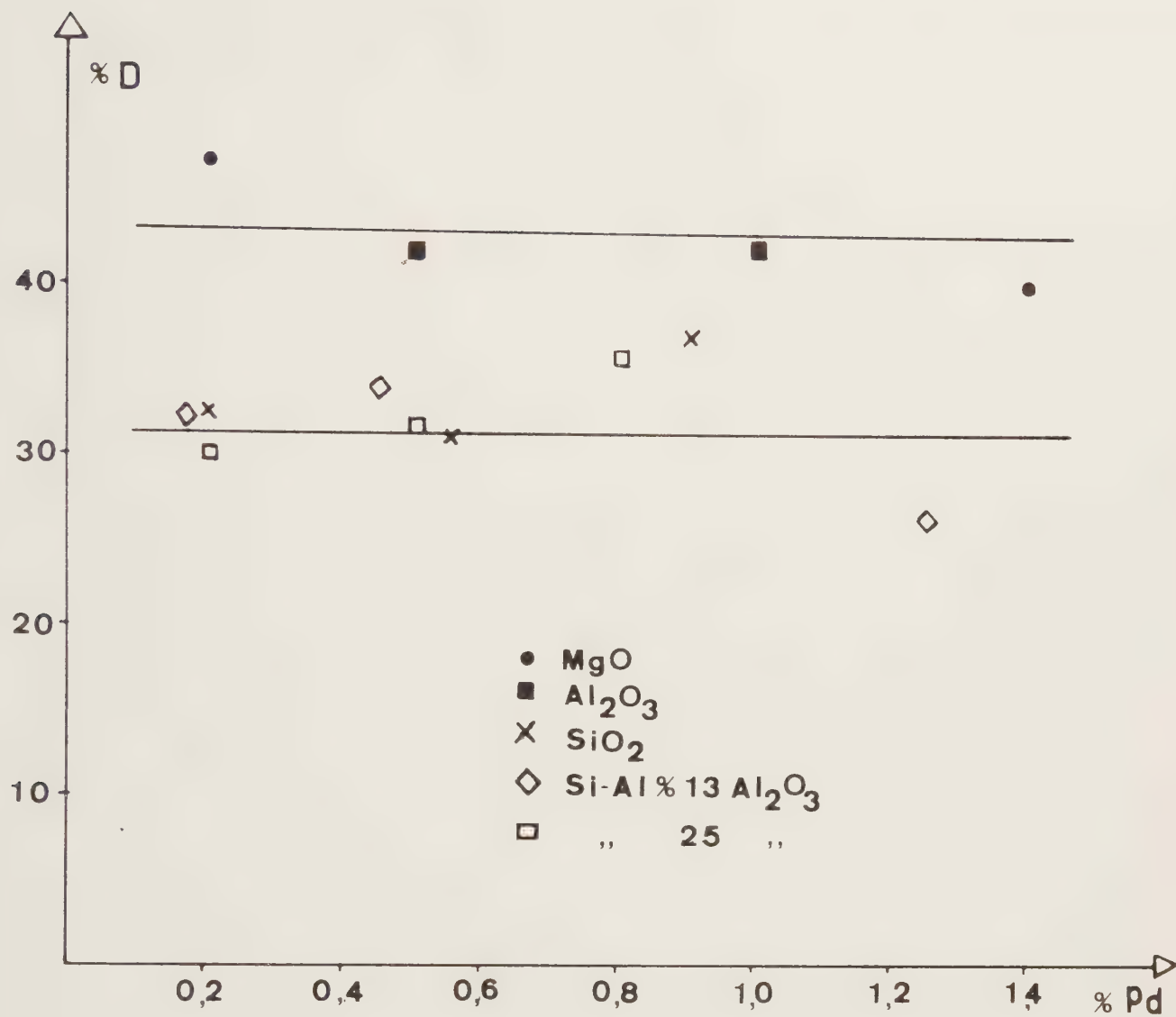


FIG. 10 : Relation entre le pourcentage de dispersion et la teneur en palladium ; Catalyseurs échangés.

II.3.2.3. Zéolithes

Les tests sur les supports seuls donnent des valeurs d'adsorption irréversible d'oxygène de 0,026 pour NaHY, 0,013 pour CeY et 0,080 pour LaY (mg/g cat) qui sont décomptées de la valeur obtenue avec les zéolithes palladiées.

Les valeurs de la dispersion sur les zéolithes sont rapportées en deux groupes : d'une part, les solides ayant été réduits directement (tableau 17) et d'autre part, ceux traités à 500°C sous azote avant la réduction (tableau 18).

CATALYSEUR	Ads O ₂ mg/g cat	m ² /g cat	m ² /g Pd	% DISPERSION
NaX - 4,6	0,230	0,480	10,4	2,1
NaY - 5,1	0,770	1,600	31,0	6,3
CaY - 5,5	0,230	0,480	8,7	1,8

Tableau 17 - Valeurs des aires métalliques des zéolithes palladiées, réduites à 300°C sous H₂.

CATALYSEUR	Ads O ₂ mg/g cat	m ² /g cat	m ² /g Pd	% DISPERSION
HY - 0,18	0,053	0,108	60	12
HY - 0,62	0,230	0,520	84	16
HY - 1,2	0,350	0,700	57	12
NaX- 4,6	1,400	2,900	63	13
NaY- 2	0,700	1,420	-	-
NaY- 5,1	1,660	3,400	67	12
NaY- 1,7	0,470	0,960	54	12
LaY- 1,66	0,730	1,500	83	16
MgY- 1,64	0,530	1,080	59	12
CaY- 1,88	0,550	1,120	60	12
Ce ₁ Y-2,0	0,670	1,380	69	14
Ce ₄ Y-1,77	0,530	1,080	61	13

Tableau 18 - Valeurs des aires métalliques des zéolithes palladiées ; prétraitées sous N₂ à 500°C.

La comparaison des tableaux 17 et 18 montre que la dispersion est très faible sur les solides réduits directement, sans déshydratation préalable.

Sur des zéolithes déshydratées préalablement à la réduction, la dispersion du métal est meilleure, mais n'atteint pas celle que l'on a pu obtenir sur des supports amorphes.

Ce fait corrobore les observations déjà publiées par d'autres auteurs (101) qui trouvent que les zéolithes stabilisent difficilement la phase métallique dans un état finement divisé. Lors de la réduction, une partie importante du métal sort des cavités zéolithiques et se dépose à la surface extérieure. Ceci est confirmé par un examen au microscope électronique qui montre la coexistence de grains très fins et de cristaux de plus grandes dimensions. Cependant, un examen aux rayons X d'un solide NaXPd réduit, révèle que la structure de la zéolithe n'est apparemment pas touchée par la réduction.

On peut interpréter ces phénomènes en admettant que l'eau contenue dans la zéolithe facilite la migration des ions palladium lors de la réduction.

On constate que la dispersion du métal est presque indépendante de la nature du cation contenu dans la zéolithe et de la teneur en métal (fig. 11 et 12).

Comme un traitement déshydratant par l'air à 500°C conduit aux mêmes résultats qu'un traitement par l'azote, on peut penser que la dispersion du métal est principalement fonction de la température de réduction du catalyseur.

II.3.2.4 Conclusions

Les résultats précédents corroborent ceux déjà décrits dans la bibliographie concernant la stabilisation de la phase métallique par le support.

Sur les supports amorphes échangés, la dispersion est bonne et bien supérieure à celle que l'on peut facilement obtenir par imprégnation. Ce fait est intéressant si l'on tient compte également de l'homogénéité du solide que cette technique permet d'atteindre. Il en découle que la généralisation pour la préparation de métaux supportés est à préconiser.

Avec les zéolithes, nous observons une dispersion bien plus faible, le support se révélant incapable de stabiliser la phase métallique à l'état très divisé. Ceci conduit à une double répartition des tailles de particules métalliques et rend difficile une comparaison des méthodes physiques et chimiques de détermination des aires métalliques.

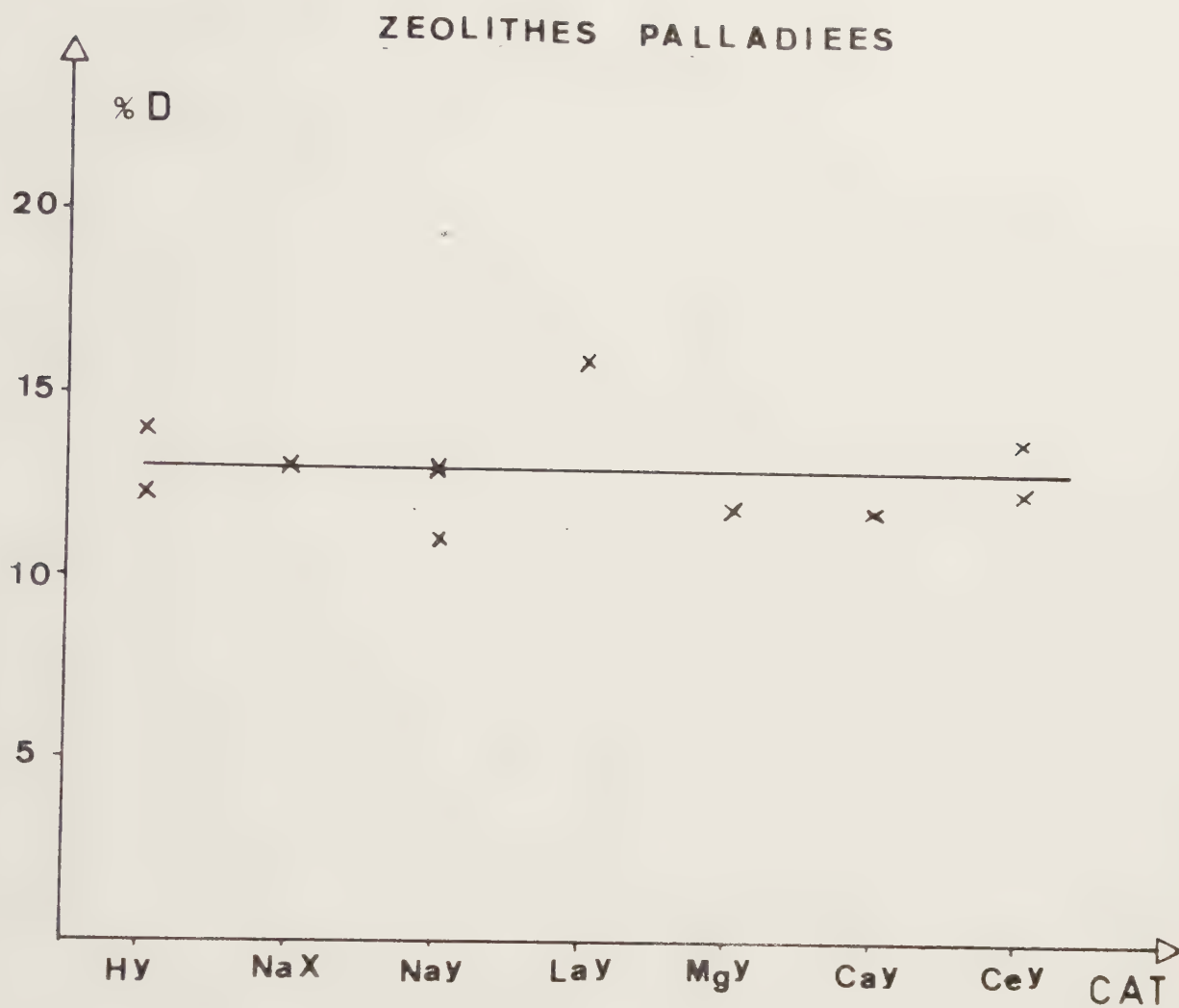


FIG. 11 : Relation entre le pourcentage de dispersion et la teneur en palladium ; Zéolithes palladiées, prétraitées à 500°C sous N_2 .

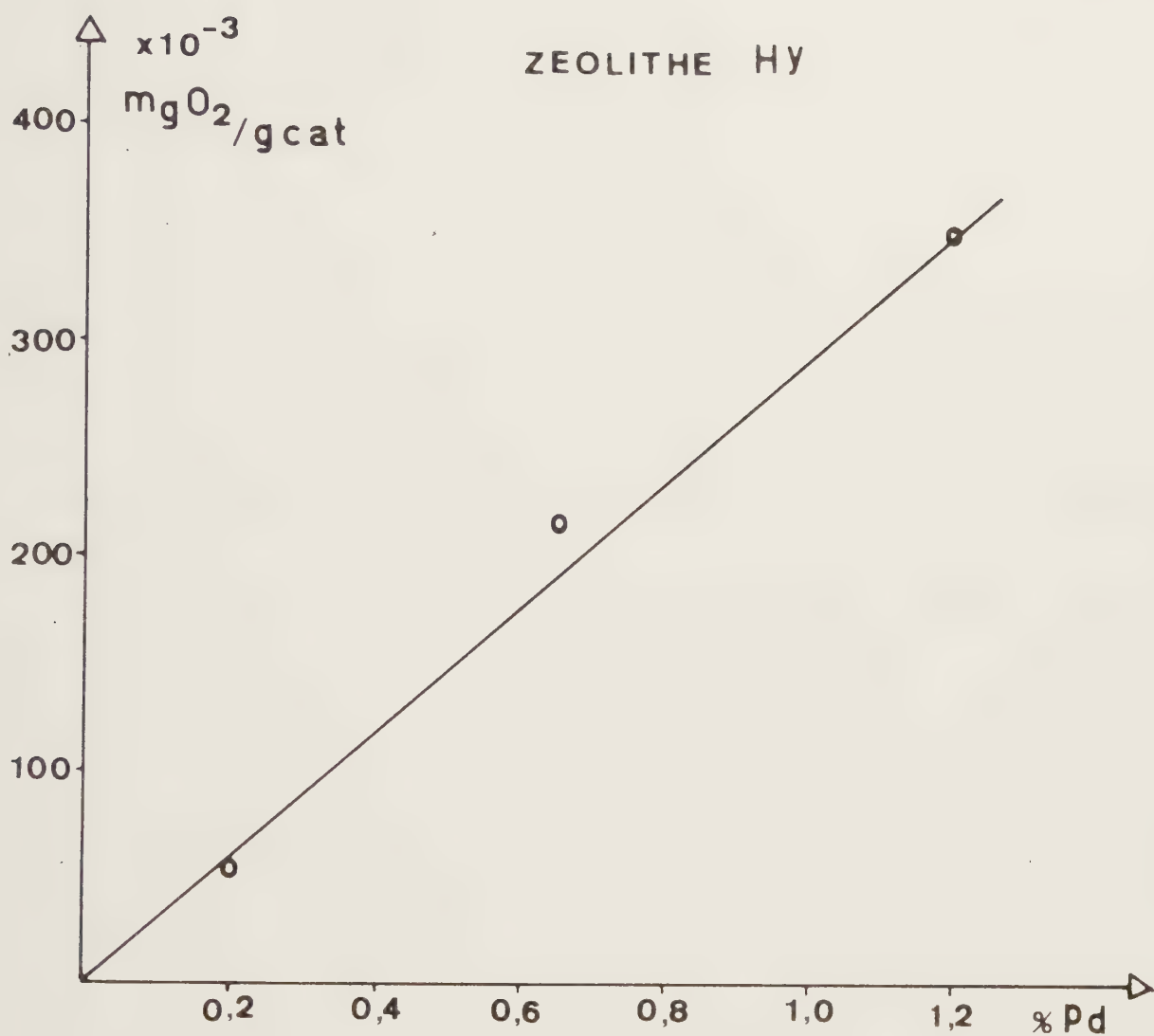


FIG. 12 : Relation entre la quantité d'oxygène chimisorbé et la teneur en palladium ; Zéolithes HY palladiées prétraitées à 500°C sous N_2 .

CHAPITRE III

DETERMINATION DES CENTRES OXYDO-REDUCTEURS

PAR R.P.E.

INTRODUCTION

L'emploi de la résonance paramagnétique électronique dans l'étude des propriétés oxydo-réductrices des solides est une technique largement utilisée (102-106).

La méthode consiste à mesurer l'intensité des signaux que présentent certains composés organiques lorsqu'ils sont adsorbés sur des centres accepteurs ou donneurs d'électrons formant des ions radicaux positifs ou négatifs.

Les molécules couramment utilisées dans le premier cas sont dans l'ordre des potentiels d'ionisation décroissants ; antracène, thianthrène, pérylène, phénothiazine ; pour la mise en évidence des sites réducteurs, on adsorbe le T.C.N.E., le chloranile ou le trinitrobenzène dans l'ordre des affinités électroniques décroissantes.

III.1 TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'adsorption est réalisée en phase liquide à partir d'une solution benzénique 10^{-2} M de phénothiazine, de pérylène ou de T.C.N.E. (41).

Le benzène est préalablement séché sur sodium puis purifié par contact avec une silice-alumine calcinée à l'air à une température de 500°C.

Les solutions maintenues à la température de l'azote liquide sont soumises au vide pour éliminer l'oxygène dissous. L'opération est répétée plusieurs fois. La solution, toujours sous vide, est fractionnée en ampoules scellées de 2 ml.

Une quantité connue de catalyseur, 50 mg environ, est déposée dans un tube de quartz scellé à un porte-échantillon contenant l'ampoule. Une réduction de 2 heures suivie d'une désorption à la même température sous un vide de 10^{-5} torr fournit un catalyseur prêt à l'emploi.

Après réduction, le porte-échantillon est scellé sous vide et l'ampoule est brisée ; les solutions benzéniques viennent alors au contact du catalyseur.

Les spectres de R.P.E. sont enregistrés sur un spectromètre "Varian" V 4500 à champ constant de 3400 gauss, hyperfréquence 9200 HZ. Le champ directeur est balayé autour de 3400 gauss et modulé à 100 KHZ, l'amplitude de modulation ne dépasse pas un gauss.

L'enregistrement fournit la dérivée première de la courbe d'absorption et la concentration en radicaux est calculée par une double intégration du signal obtenu.

L'appareil est étalonné au moyen d'une solution benzénique de D.P.P.H. (diphényl picryl hydrazyle).

III.2 ADSORPTION DE PERYLENE, PHENOTHIAZINE ET T.C.N.E.

L'étude de la variation des propriétés oxydo-réductrices du support lorsque le palladium est déposé à sa surface a été suivie par adsorption de pérylène, de phénothiazine et de T.C.N.E.

Les résultats obtenus sur le support et sur le catalyseur palladié sont rapportés dans le tableau 19.

SUPPORT	I _O	CATALYSEUR	I _O	MOLECULE ADSORBEE
Si-Al 13 % traitée par HCl	4,0	F-13-1,25	1,10	PERYLENE
Si-Al 13 % traitée par NH ₄ OH	5,6	F-13-0,48	<1,0	
Si-Al 2 %	72,8	E-2 -0,9	21,2	PHENOTIAZINE
Si-Al 13 %	48,7	E-13-0,9	36,0	
ALUMINE	83,8	E-100-0,9	<1,0	
SILICE	-	E- 0-0,9	0,101	T.C.N.E.
Si-Al 2 %	-	E- 2-0,9	1,08	
Si-Al 6 %	1,24	E- 6-0,9	1,53	
Si-Al 25 %	3,48	E-25-0,9	4,0	
ALUMINE	5,56	E-100-0,9	12,8	

Tableau 19 - Valeurs de l'intensité du signal R.P.E. sur différents catalyseurs et supports.

III.3 CONCLUSIONS

Il ressort du tableau 19 que le support est modifié dans ses propriétés oxydo-réductrices lorsque le palladium est déposé à la surface.

La diminution du signal de pérylène, observée avec les catalyseurs supportés, révèle la diminution du nombre des centres oxydants forts. Le même phénomène est observé avec les catalyseurs Pt/silice-alumine ⁽⁶⁾. Ceci traduit donc l'occupation par le métal de ces sites.

L'adsorption de phénothiazine permet de connaître l'évolution du nombre de sites oxydants de force moyenne. La diminution du signal après dépôt de palladium est moins intense que pour le pérylène, mais il semble que certains de ces sites sont également occupés.

L'augmentation du signal du T.C.N.E. par le dépôt du métal avec le

catalyseur palladié montre une augmentation du nombre de sites réducteurs. Ceci est à rapprocher des résultats de Turkevich ⁽¹⁰⁷⁾ qui observe un complexe de transfert de charge entre le T.C.N.E. et le palladium conduisant à T.C.N.E.⁻. Le signal observé correspond donc à la somme des sites disponibles du support et des atomes de métal superficiels.

D'après ces résultats, le palladium peut se comporter en donneur d'électrons vis-à-vis d'un accepteur comme le T.C.N.E. D'autre part, nous constatons une occupation des sites oxydants, ce qui conduit à supposer que la liaison entre le métal et les sites oxydants est analogue à un complexe de transfert de charge, le métal étant le donneur d'électron.

DEUXIEME PARTIE

MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE



DEUXIEME PARTIE

MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

INTRODUCTION

Notre but étant l'étude des modifications des propriétés du métal par le support, nous avons été conduits à choisir comme réaction test l'hydrogénation du benzène.

La vitesse de la réaction, c'est-à-dire l'activité catalytique peut être exprimée de différentes façons :

- a) Par rapport à la masse de catalyseur, c'est l'activité spécifique.
- b) Par rapport à la surface active, c'est l'activité intrinsèque.
- c) Par rapport au nombre de sites actifs, c'est l'activité par site.

Pour comparer les activités d'un métal déposé sur différents supports, les activités intrinsèques ou par site peuvent être utilisées. Nous emploierons cette dernière définition car elle est d'un usage courant dans ce type d'études et ne nécessite pas l'introduction de la densité des atomes de métal par unité de surface.



CHAPITRE I

APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

I.1 APPAREILLAGE

La technique employée consiste à placer à la sortie du circuit réactionnel, le système d'injection d'un circuit chromatographique. Le réactif passe en continu sur le catalyseur et à intervalles de temps donnés, un échantillon est soumis à l'analyse. Les deux circuits sont indépendants et il n'y a pas de problèmes de transfert d'échantillons. Si les conditions réactionnelles sont modifiées, celles de l'analyse ne le sont pas et les résultats sont directement exploitables.

L'appareil est représenté sur la figure 13.

I.1.1. Circuit réactionnel

Il se compose :

- d'un système d'épuration des gaz "P", tamis moléculaire pour l'eau, catalyseur R 311 de la BASF pour l'oxygène.
- d'un système de saturation "S" fixant la pression partielle du réactif par barbotage du gaz porteur à une température maintenue constante.
- d'un réacteur "R" d'un volume de 2 cm³, permettant le préchauffage des gaz dans sa partie supérieure et placé dans la zone isotherme d'un four à température thermorégularisée.
- d'un système de mesure des débits par débimètre à bulles de savon.

I.1.2. Circuit chromatographique

Le chromatographe utilisé est du type "1609" F et M à ionisation de flamme. Les conditions de travail sont les suivantes :

Colonne : en acier inoxydable remplie de chromosorb 6 A.W.
traité au diméthylchlorosilane (D.M.C.S.) et impré-
gné à 4 % de carbowax 20 M.

Température : 80°C

Débit d'azote : 4,2 l/h

Flamme : Débit H_2 4 l/h
Débit air 7 l/h

I.1.3. Réactifs

L'hydrogène R fourni par l'Air liquide est purifié des traces d'oxygène sur un catalyseur Cu/Al_2O_3 du type R 311 de la BASF, et séché sur tamis moléculaire 5 Å.

Le benzène est un produit MERCK, très pur, distillé et conservé sur sodium.

I.1.4. Etalonnage

Le chromatographe est étalonné pour le réactif et le produit. Les réponses de l'appareil pour le couple benzène-cyclohexane sont représentées sur la figure 14.

I.2. MODE OPERATOIRE

Les mesures d'activité catalytique sont faites à des taux de conversion inférieurs à 2,0% et à des températures telles que l'équilibre thermodynamique

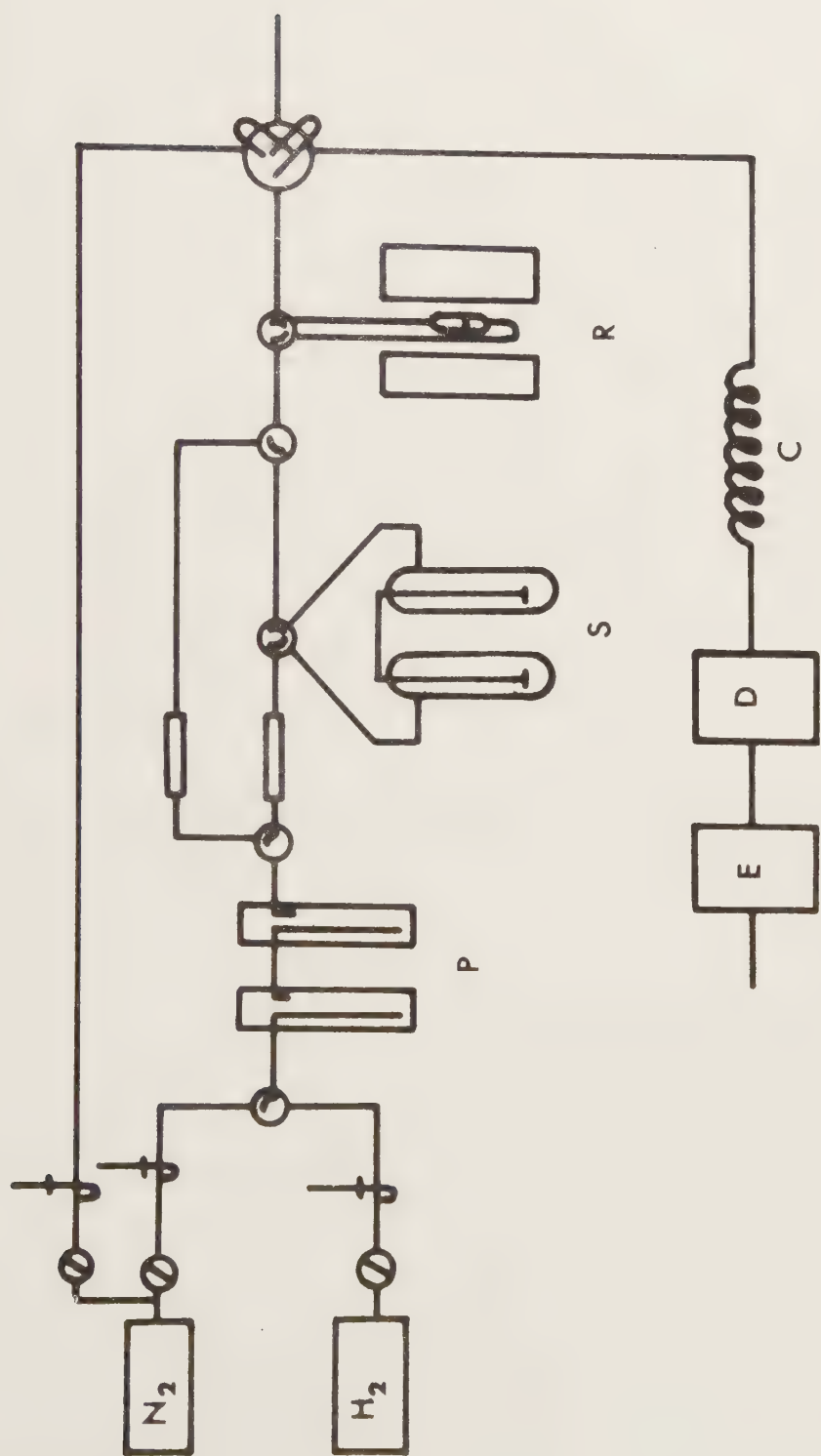


FIG. 13 SCHEMA D'APPAREILLAGE



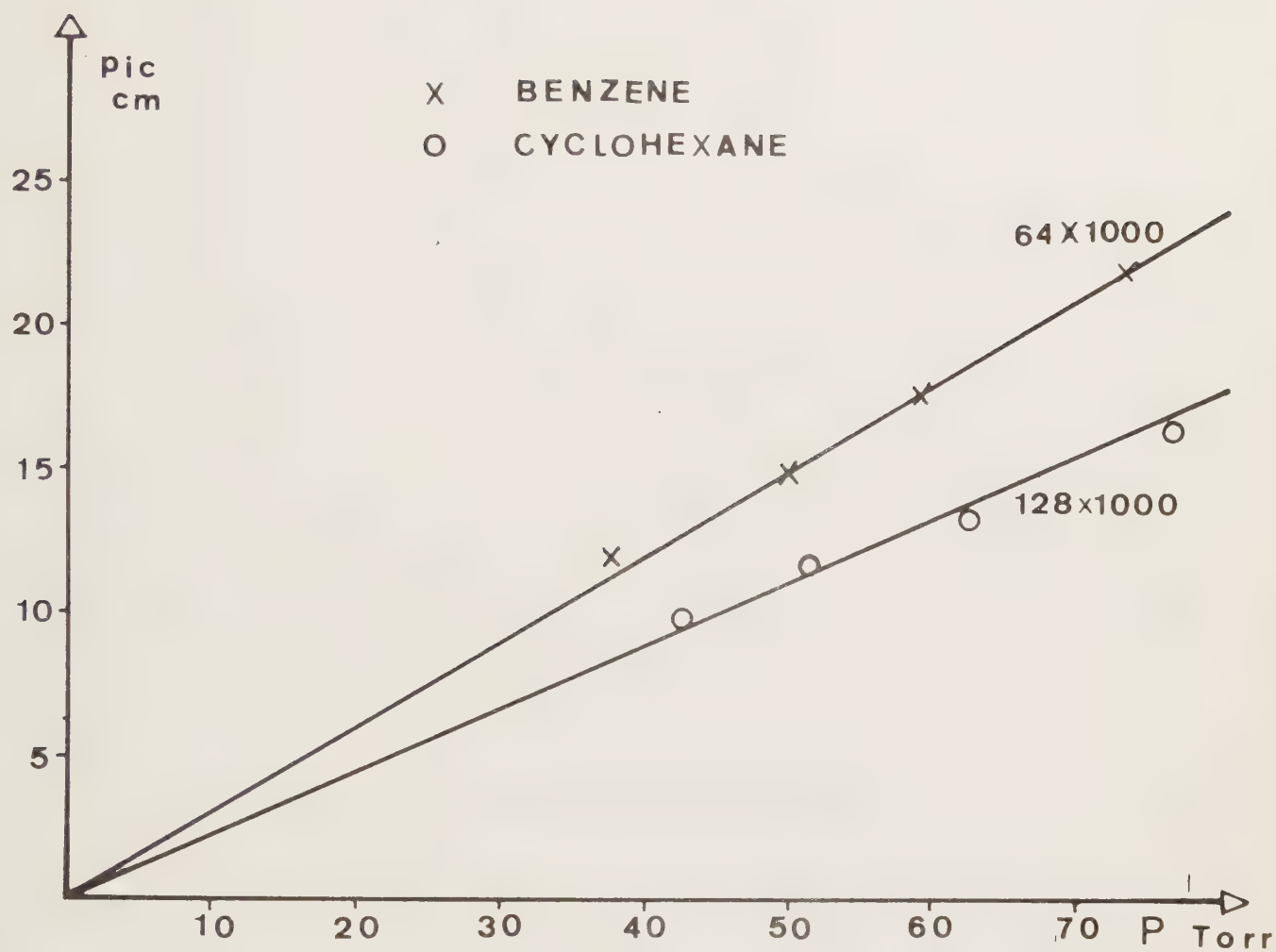


FIG. 14 : Réponse chromatographique du benzène et cyclohexane en fonction de la pression de réactif.



est entièrement déplacé vers le cyclohexane.

Une masse inférieure ou égale à 50 mg de catalyseur ayant servi aux mesures de dispersion est réactivée à 400°C pendant 1 heure sous un débit d'hydrogène de 1,8 l/h. Pour les zéolithes, la masse de catalyseur est de 20 mg et la réactivation est faite à 300°C. La température de réaction et le débit de réactif sont ajustés de façon à avoir un taux de conversion inférieur à 2 %.

Les activités spécifiques de nos catalyseurs varient considérablement. Nous avons choisi de comparer les activités à 140°C, ce qui nous amène, pour les catalyseurs les plus actifs, à travailler à plus basse température et à extrapoler les résultats obtenus à 140°C.

La nécessité de travailler à faible taux de conversion est illustrée par le tableau 20. Les résultats obtenus démontrent que la vitesse spécifique mesurée à plus fort taux de conversion est bien plus grande que celle mesurée à faible conversion. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrogénation du benzène est une réaction exothermique : à fort taux de conversion, il est impossible d'éliminer les calories produites par la réaction et la température superficielle du catalyseur est plus élevée que celle des gaz dans le réacteur (108).

CATALYSEUR	CONVERSION %	V SPECIFIQUE $\times 10^{-6}$ mole sec^{-1} g^{-1}
G -100- 1	9,3	5,5
	1,16	3,4
G -100- 0,5	2,15	2,5
	0,96	1,4

Tableau 20 - Variation de la vitesse spécifique en fonction du taux de conversion.

I.3. ORDRE PAR RAPPORT AU BENZENE

Par variation de la pression partielle du benzène, nous vérifions que l'ordre est nul pour ce réactif (fig. 15). Ce résultat est en accord avec la bibliographie (7, 109). Par la suite, nous travaillons à une pression de

56 torr.

I.4. EVOLUTION DE L'ACTIVITE AU COURS DU TEMPS

L'évolution au cours du temps est faible comme le montre la figure 16. Après une chute initiale de l'ordre de 10 %, on obtient un long palier pour la plupart des catalyseurs.

Seules les zéolithes palladiées présentent parfois une décroissance lente d'activité de l'ordre de 20 %. Nous n'avons pu relier cette décroissance à aucun facteur caractéristique du solide. Dans ce cas, nous mesurons l'activité initiale du catalyseur.

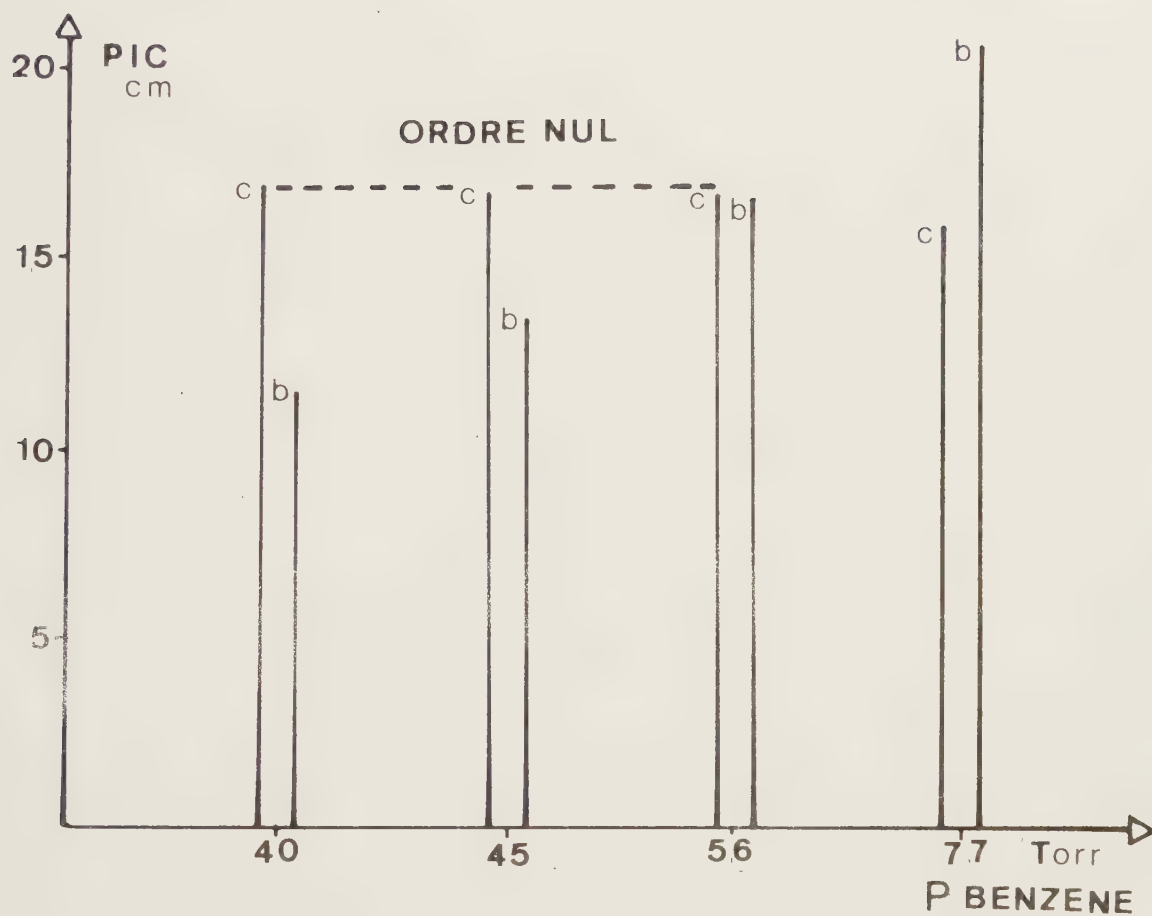


FIG. 15 : Détermination de l'ordre de la réaction par rapport au benzène (b) benzène ; (c) cyclohexane.

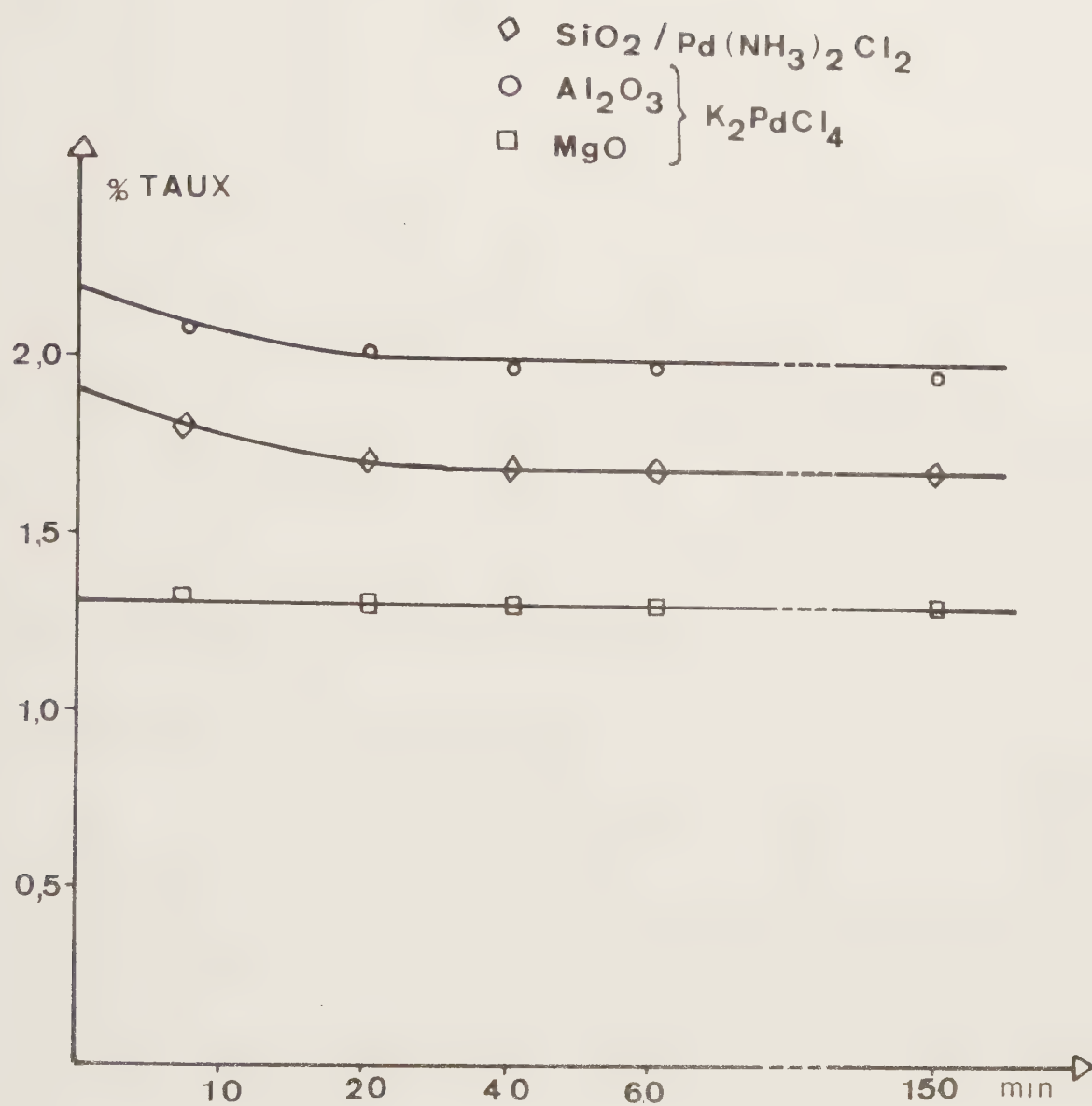


FIG. 16 : Evolution au cours du temps des catalyseurs échangés.

CHAPITRE II

ACTIVITES CATALYTIQUES

Nous décrirons les résultats obtenus avec les catalyseurs échangés, supportés par une phase amorphe ou zéolithique. Les catalyseurs imprégnés sont beaucoup plus mal définis. Les phénomènes observés sur ces solides, en particulier, le fait que l'activité d'un catalyseur frais et celle d'un catalyseur ayant subi la chimisorption soient très différentes, ne sont pas encore expliqués. D'autre part, l'hétérogénéité du solide conduit à des erreurs très importantes dues à l'échantillonnage. Nous n'avons donc pas retenu ces catalyseurs dans cette étude.

II.1 ACTIVITES CATALYTIQUES DES OXYDES AMORPHES PALLADIÉS

II.1.1. Activités spécifiques

Les activités spécifiques de ces catalyseurs sont représentées, en fonction de la teneur en palladium, sur les figures 17 et 18.

Comme on pouvait le penser au vu des résultats obtenus pour la dispersion, cette activité est proportionnelle à la teneur en métal sur un support donné.

II.1.2. Reproductibilité

La reproductibilité de ces expériences a fait l'objet d'une attention particulière, compte tenu du fait qu'avec une faible masse de catalyseur, l'échantillonnage peut être très critiquable. Le tableau 21 représente les résultats obtenus dans un test d'échantillonnage et de reproductibilité effectué sur deux catalyseurs de la série "F".

CATALYSEUR	PREPARATION				
	1				2
	T °1	T °2	T °3	T _m °	T °
	%	%	%	%	%
F -13- 1,25	8,0	10,1	9,6	9,0	8,5
F -13- 0,48	3,0	2,6	-	2,8	2,6

Tableau 21 - Test de reproductibilité et d'échantillonnage sur des catalyseurs échangés.

Il représente d'une part, les résultats de trois mesures indépendantes sur un lot n° 1 de solide et leur valeur moyenne donne une idée de la reproductibilité de l'échantillonnage. Le catalyseur n° 2 représente une nouvelle préparation du solide initial et montre que l'ensemble des opérations (échange, réduction, test) est effectivement reproductible. Les taux de conversion sont trop élevées pour que l'expérience ait une valeur cinétique, mais rappelons que le seul but était de déterminer la reproductibilité. De ce strict point de vue, les résultats obtenus sont très satisfaisants.

Comme nous l'avons signalé plus haut, les catalyseurs imprégnés soumis au même test donnent des résultats déplorables, la vitesse varie couramment d'un facteur 2.

La seule exception dans ces séries est constituée par les catalyseurs supportés par l'alumine dans la série "C" et la silice dans la série "E". L'homogénéité du solide est donc un facteur prépondérant dans ce type d'études.

II.1.3. Energie d'activation

L'énergie d'activation a été mesurée sur tous les catalyseurs. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 22. Il ressort de celui-ci que les énergies apparentes d'activation sont égales à 9 ± 1 kcal/mole. Les variations de cette grandeur rentrent dans l'erreur de mesure et on peut penser que le mécanisme de la réaction est le même sur tous les solides.

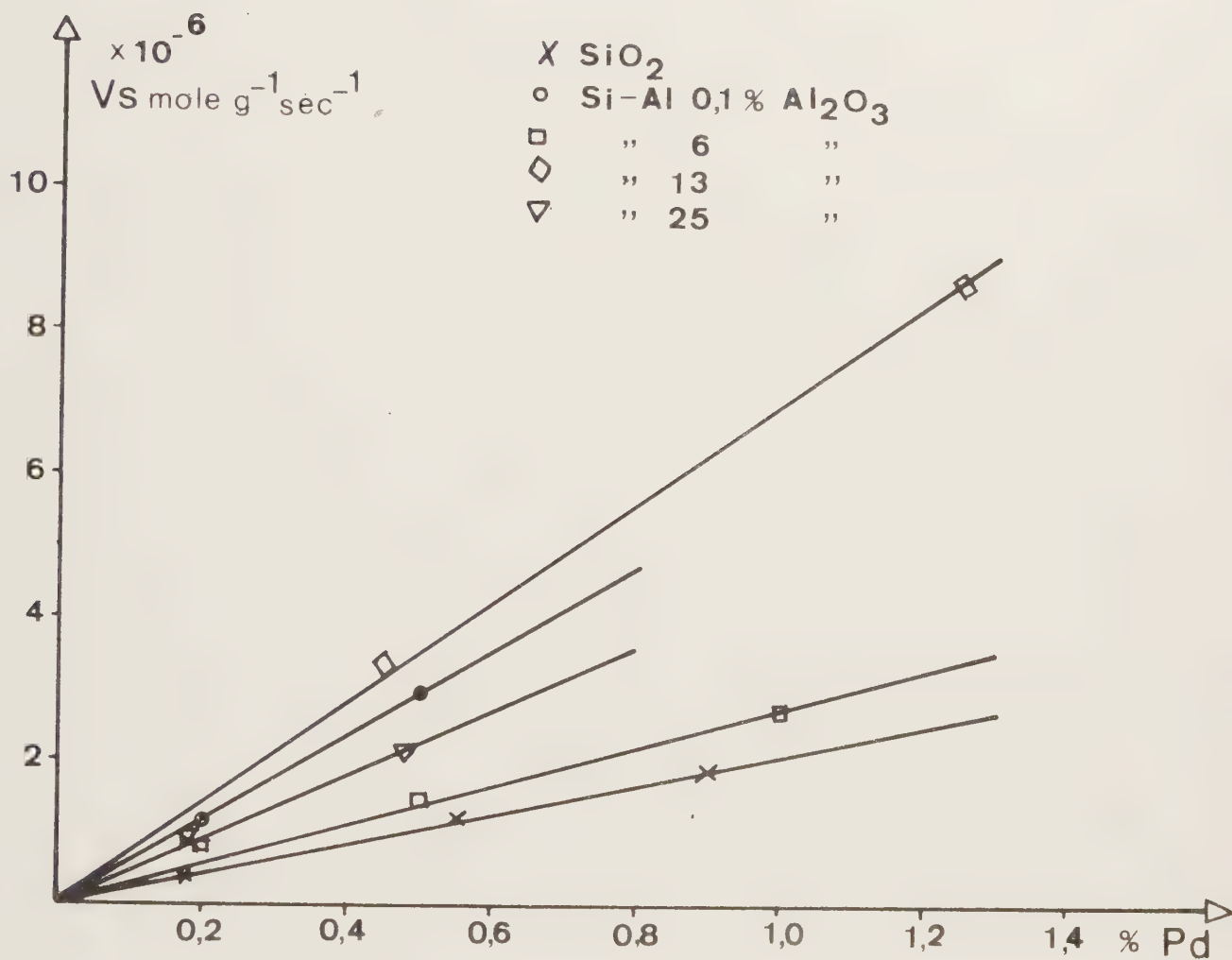


FIG. 17 : Vitesse spécifique en fonction de la teneur en palladium
des catalyseurs échangés avec $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

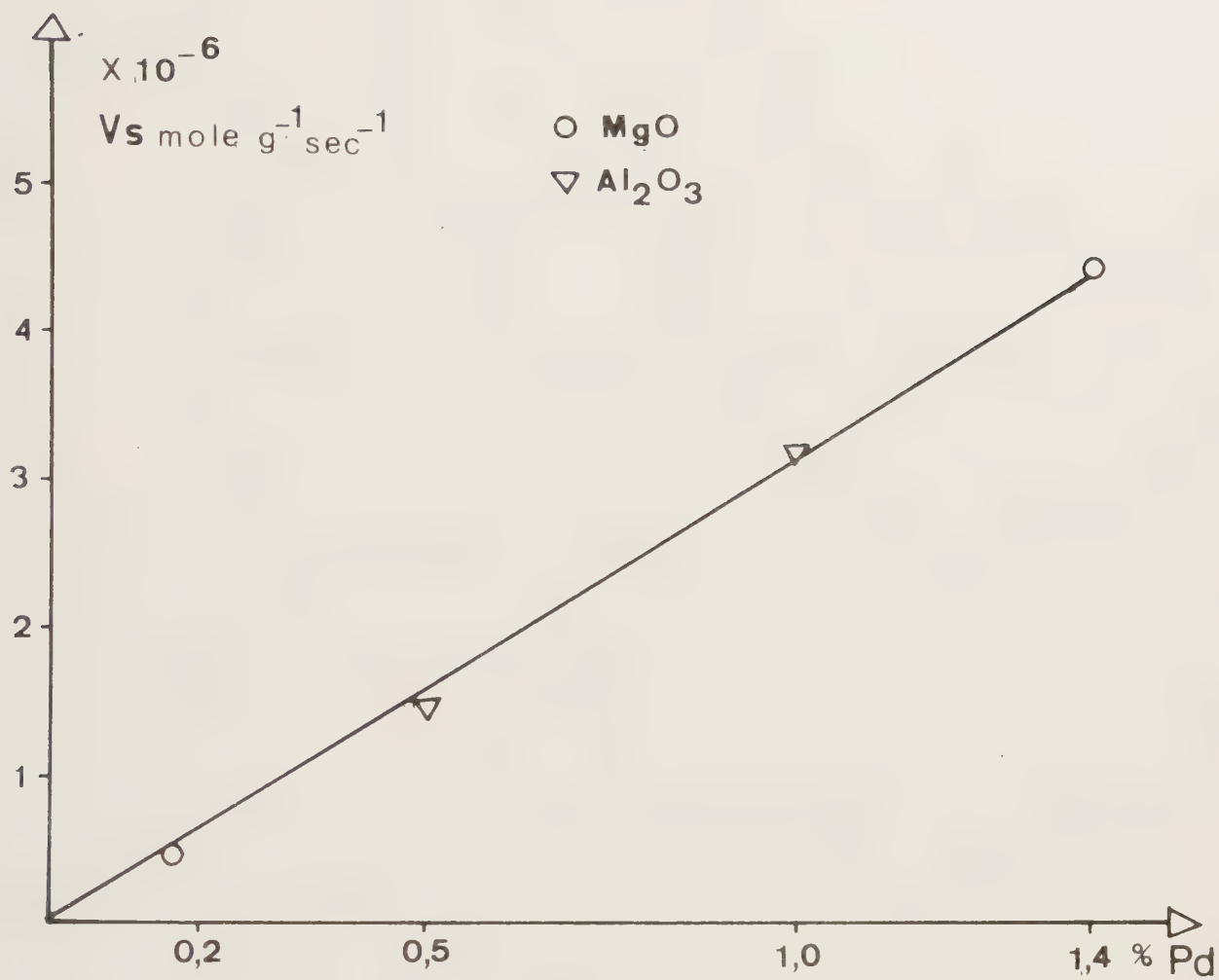


FIG. 18 : Vitesse spécifique en fonction de la teneur en palladium des catalyseurs échangés avec $\text{K}_2 \text{Pd Cl}_4$.

CATALYSEUR	E _a	CATALYSEUR	E _a
F - 0 - 0,90	8,5	F -25 - 0,78	9,2
F - 0 - 0,54	8,5	F -25 - 0,48	9,2
F - 0 - 0,19	8,5	F -25 - 0,20	9,2
F -0,1- 0,50	8,0	G -Mg - 1,40	9,0
F -0,1- 0,20	8,0	G -Mg - 0,18	9,0
F -13 - 1,25	10,0	G -100- 1,0	9,0
F -13 - 0,42	10,0	G -100- 0,50	9,0

Tableau 22 - Energie apparente d'activation des catalyseurs échangés.

II.1.4. Activité par site actif

D'un point de vue théorique, l'activité par site présente un plus grand intérêt. La figure 19 représente les résultats obtenus avec les catalyseurs des séries "F" et "G".

Cette activité est sensiblement identique quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur, lorsque le support est l'alumine, la silice ou la magnésie. Le résultat est en bon accord avec ceux de la bibliographie concernant des supports analogues (7, 109).

Par contre, les activités par site mesurées sur les silices-alumines palladiées sont nettement supérieures aux précédentes. On constate enfin que l'activité du palladium dépend de la force oxydante du support ; la silice-alumine (13 % Al_2O_3) est connue comme un accepteur d'électrons plus fort que la Si-Al (25 %) et que les silices-alumines désaluminées.

II.1.5. Effet d'un diluant

L'activité par site variant avec l'acidité du support, nous avons effectué un test consistant à mesurer l'activité de nos catalyseurs en diluant le solide par la même masse de zéolithe CeY (70 % d'échange en Ce).

Cette zéolithe est connue pour ses propriétés acides et permet donc de savoir si le support acide peut fonctionner comme un piège pour les impuretés qui pourraient être présentes dans le milieu réactionnel ⁽¹¹⁹⁾. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 23.

CATALYSEUR	SEUL (20 mg)		PLUS 20 mg de CeY	
	T %	Ac/Pd	T %	Ac/Pd
F - O - 0,9	3,3	560	4,2	700
G -Mg - 1,4	7,6	800	6,7	700
G -100- 0,5	2,4	700	2,2	620

Tableau 23 - Effet d'un diluant sur l'activité par site
(m. moles sec.⁻¹).

Ce test montre que l'activité du palladium est peu affectée par la présence de la zéolithe et que l'effet de piège, s'il existe, n'explique pas les différences obtenues.

II.1.6 Conclusions

L'activité pour l'hydrogénation du benzène, ramenée à l'atome de palladium dépend de la nature du support. Cette activité est plus importante sur un support silice-alumine que sur les supports usuels de silice, alumine et magnésie. L'énergie d'activation reste inchangée, ce qui permet de penser que le mécanisme de la réaction reste le même.

II.2. ACTIVITES CATALYTIQUES DES ZEOLITHES PALLADIEES

L'utilisation des zéolithes devrait permettre de retrouver les résultats précédents, puisqu'on sait faire varier la force oxydante de ces solides en faisant varier leur composition chimique ⁽⁵³⁾.

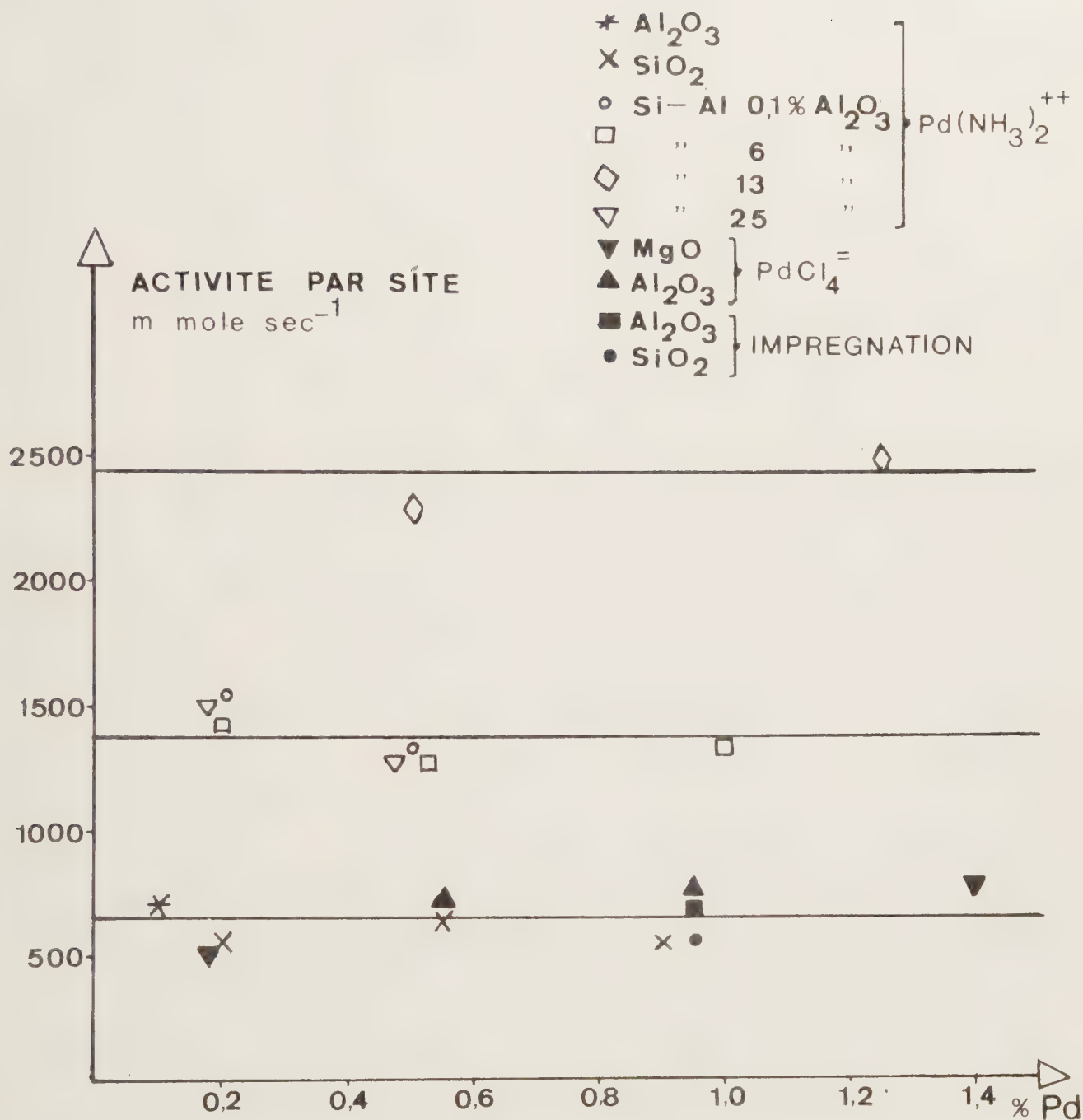


FIG. 19 : Activité par site des oxydes palladiés préparés par la méthode d'échange ionique et d'imprégnation.

II.2.1. Activité spécifique

Les activités spécifiques des zéolithes utilisées sont rapportées dans le tableau 24 et la figure 20. On constate, comme précédemment, une relation linéaire entre l'activité spécifique et la teneur en palladium pour les zéolithes HYPd.

CATALYSEUR	$V_S \times 10^{-6}$	CATALYSEUR	$V_S \times 10^{-6}$
* NaX - 4,6	0,59	* NaY - 5,1	3,30
HY - 0,18	0,52	LaY - 1,86	8,20
HY - 0,62	2,45	MgY - 1,89	4,40
HY - 1,20	3,50	CaY - 1,90	3,00
NaY - 2,0	2,10	Ce ₁ Y- 2,0	6,20
NaY - 1,70	2,30	Ce ₄ Y- 1,77	2,30

Tableau 24 - Vitesse spécifique de la réaction sur les zéolithes palladiées prétraitées sous N₂ à 500°C; (*) zéolithes non prétraitées.

II.2.2. Echantillonnage

Les tests d'échantillonnage et de reproductibilité ont également été effectués pour avoir l'ordre de grandeur de l'erreur possible. Comme le montre le tableau 25, l'imprécision sur la mesure, due à l'échantillonnage principalement, est de 15 % maximum, ce qui peut être considéré comme très satisfaisant.

CATALYSEUR	T _{%1}	T _{%2}	T _{%3}	T _{%M}
LaY - 1,86	11,0	15,0	13,5	13,1
Ce ₄ Y- 1,77	9,6	11,4	11,4	10,8
Ce ₁ Y- 2,0	10,0	10,2	-	10,1
MgY - 1,84	7,2	7,5	-	7,3
CaY - 1,9	4,9	4,9	-	4,9
NaX - 2	3,8	3,9	-	3,5

Tableau 25 - Test d'échantillonnage sur différentes zéolithes palladiées sous N₂ à 500°C.

Conversions calculées à 140°C pour 50 mg de catalyseur, les expériences sont conduites à une conversion maximale de 2 %.

I.2.3. Energie d'activation

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 26. Les énergies apparentes d'activation sont ici encore égales à 9 ± 1 kcal/mole.

Il n'y a donc pas de modification notable de cette grandeur dans le cas des zéolithes.

CATALYSEUR	E_a	CATALYSEUR	E_a
LaY - 1,86	9	NaX - 2	11
Ce ₁ Y- 2	8,5	NaY - 1,7	9
Ce ₄ Y- 1,77	10	HY - 0,62	8,5
MgY - 1,84	10	HY - 1,2	8,5
CaY - 1,9	9	-	-

Tableau 26 - Energie apparente d'activation des zéolithes palladiées prétraitées sous N₂ à 500°C.

I.2.4. Activité par site actif

Les activités sont rassemblées sur les figures 21 et 22.

On constate que NaX - Pd donne une activité très voisine de celle des Pd/Al₂O₃ mais que les autres catalyseurs donnent une activité par site qui va croissant parallèlement au pouvoir oxydant du support. On sait en effet que l'acidité ou le pouvoir oxydant varient dans l'ordre :



On observe une croissance légère de l'activité par site quand le pourcentage d'échange en cérium augmente. Or, ceci correspond à une croissance parallèle du nombre de sites acides.

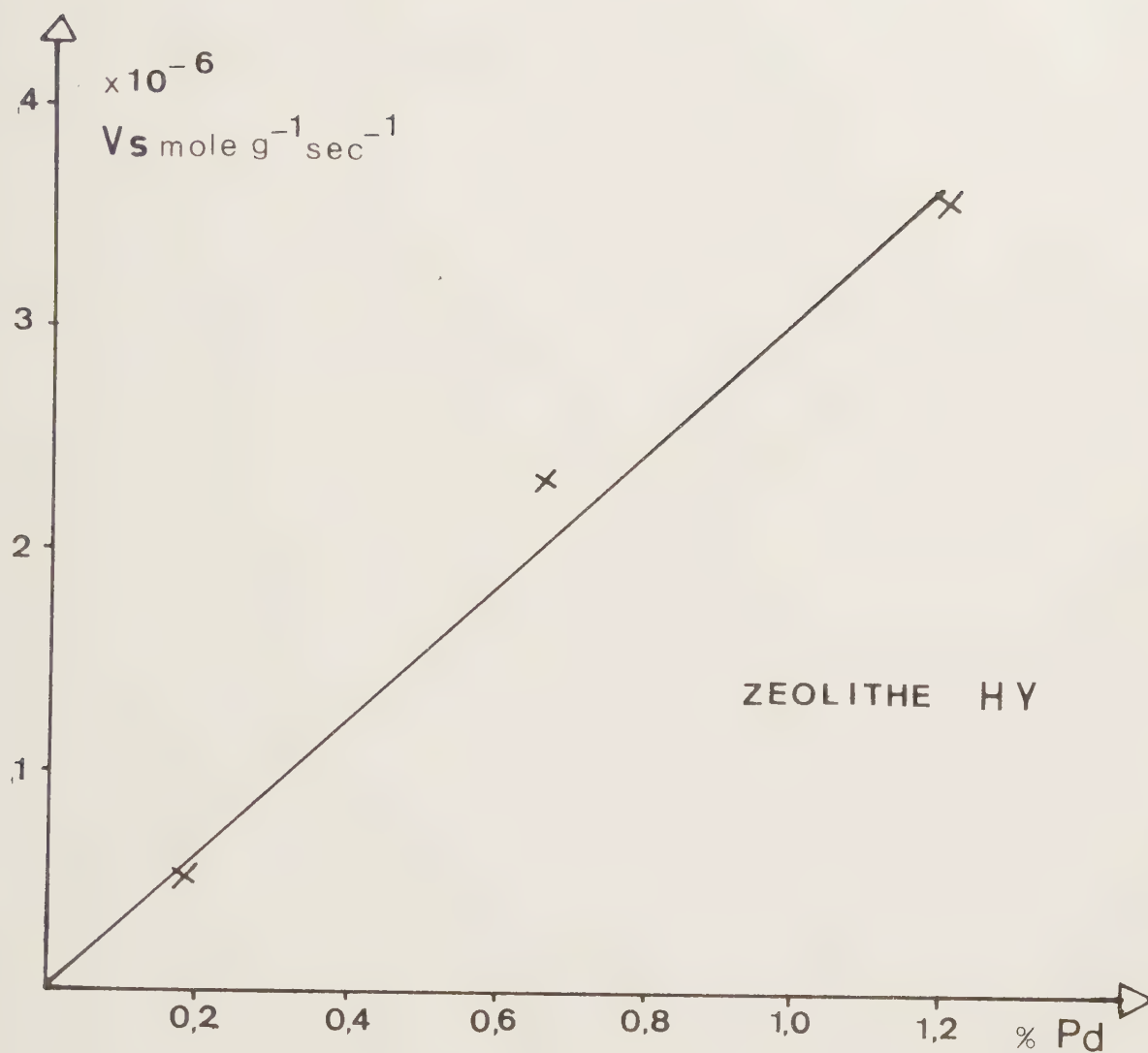


FIG. 20 : Vitesse spécifique des zéolithes HY prétraitées sous N_2 à 500°C en fonction de la teneur en palladium.

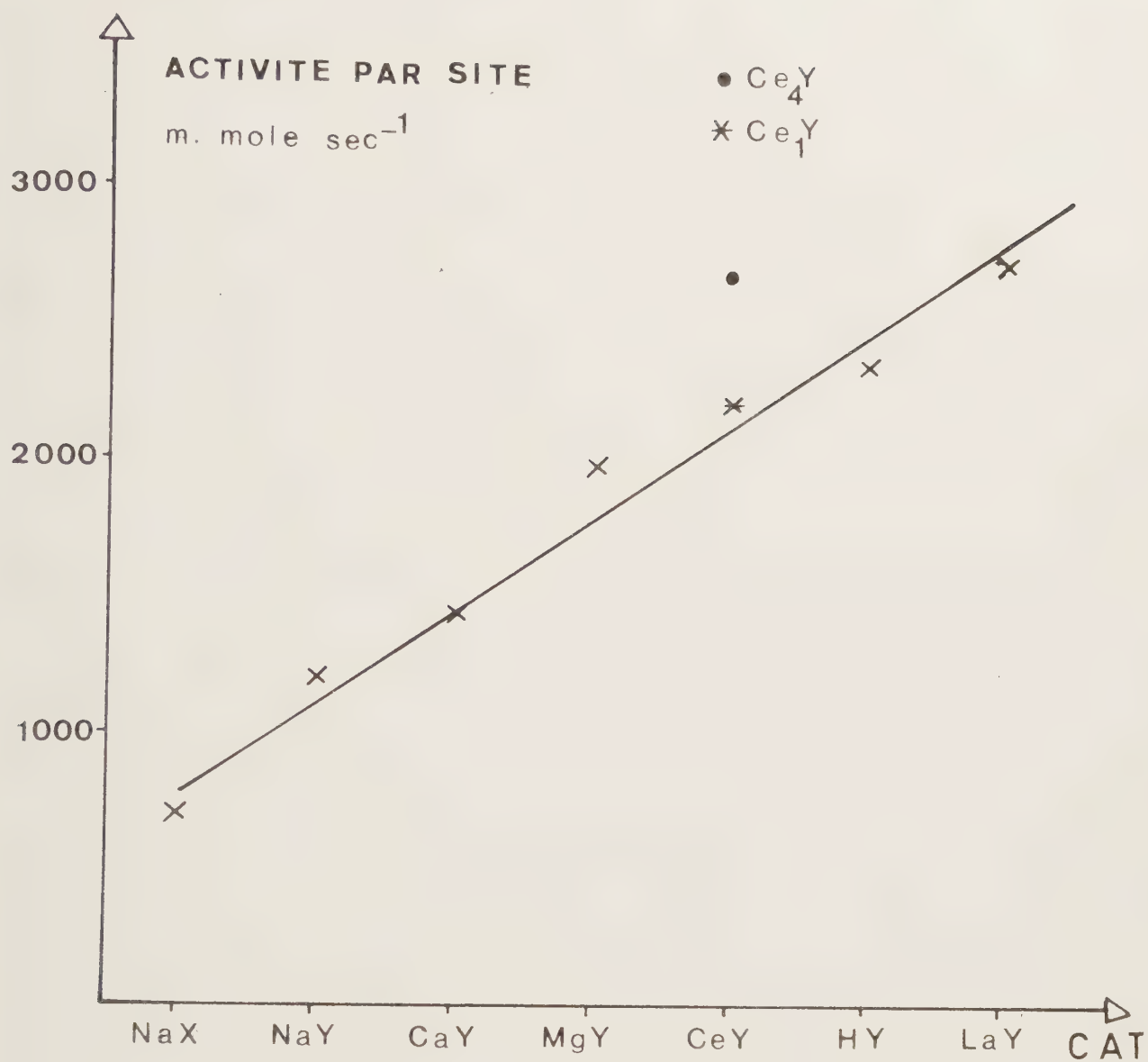


FIG. 21 : Activité par site des zéolithes palladiées prétraitées sous N₂ à 500°C.

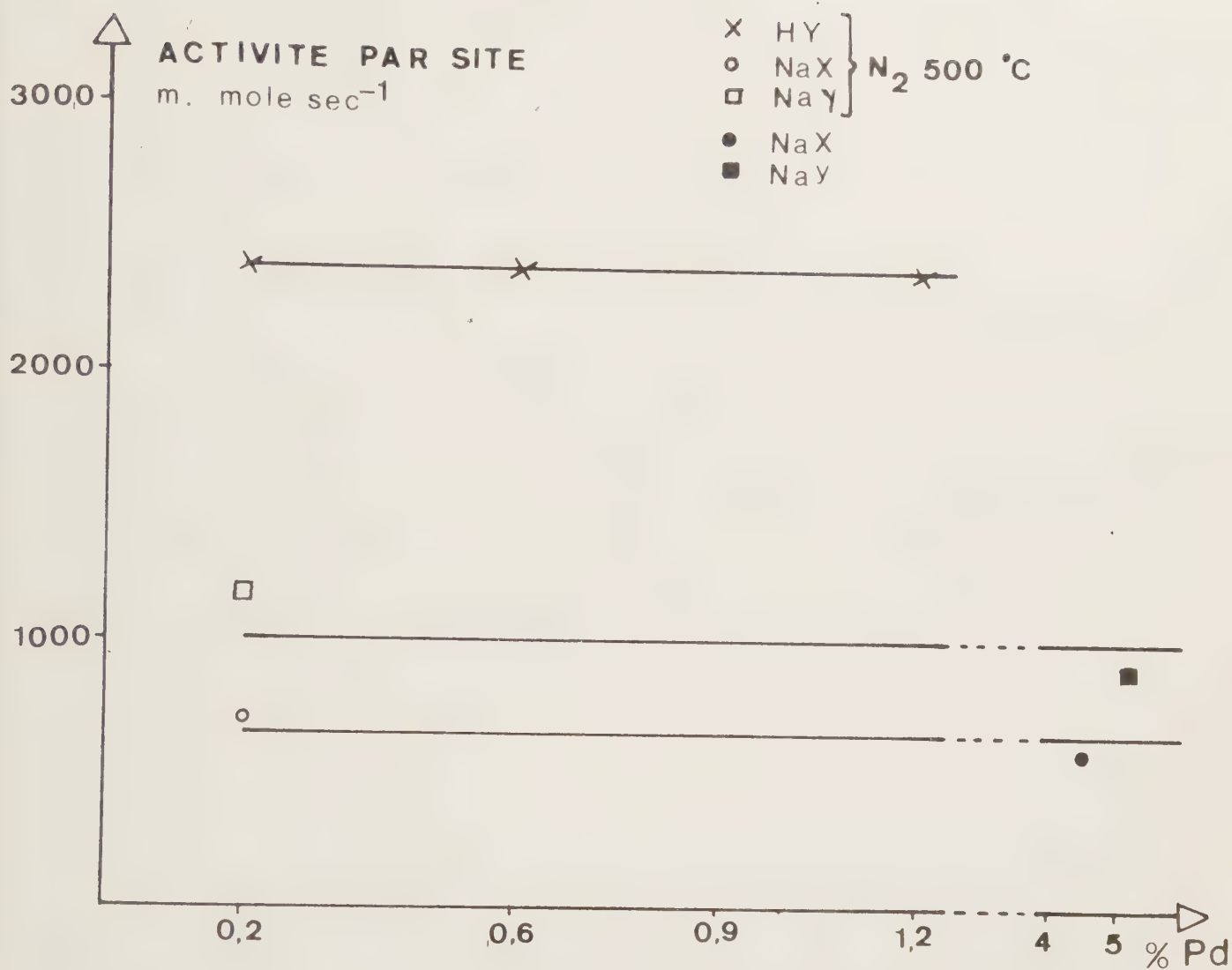


FIG. 22 : Activité par site des zéolithes en fonction de la teneur en palladium.

Avec HY Pd et NaY Pd , on constate une indépendance de l'activité par site vis-à-vis de la teneur en palladium. Le résultat est important car ce test est considéré ⁽¹¹⁰⁾ comme un bon critère de l'absence d'effets diffusioonels.

II.2.5. Conclusions

Les effets observés sur les supports amorphes se retrouvent bien sur les catalyseurs zéolithiques.

L'ampleur du phénomène est moins grande qu'on aurait pu le penser, mais il faut se rappeler que le taux de dispersion du palladium est faible. Une grande partie du métal doit donc se trouver en dehors de la zéolithe proprement dite et ne saurait être influencée par le support. Ceci signifie donc que l'effet exercé par la zéolithe sur l'activité des atomes restés dans la structure zéolithique est important.

L'effet du support peut donc modifier l'activité catalytique d'un métal, au moins dans le cas du palladium.

RESUME ET CONCLUSIONS

La comparaison des diverses méthodes de préparation du palladium supporté, montre que les techniques d'échange d'ions présentent un certain nombre d'avantages par rapport à l'imprégnation simple. Parmi ces avantages, l'homogénéité, la reproductibilité du solide et la facilité d'obtention d'une phase métallique très divisée sont d'une importance pratique indéniable.

La dispersion du palladium supporté peut être mesurée par la méthode de titration $H_2 - O_2$ et donne un accord satisfaisant avec les mesures directes par microscopie électronique.

L'activité catalytique par site de palladium pour la réaction non exigeante d'hydrogénation du benzène est identique sur les supports non acides tels que alumine, silice, magnésie, zéolithe NaX.

Par contre, le dépôt de palladium sur un support acide et accepteur d'électrons, comme les silices - aluminés ou les zéolithes diversement échangées, conduit à une augmentation de l'activité catalytique par atome superficiel.

L'effet observé n'est pas un artefact dû à un piégeage des impuretés sur les supports Pd/SiO_2 , Pd/Al_2O_3 et Pd/MgO car une zéolithe CeY très acide ne modifie pas l'activité mesurée. L'augmentation de l'activité catalytique est donc en relation avec les sites accepteurs d'électron du support. On vérifie par ailleurs que le nombre de ces sites décroît sur une silice-alumine à 13 % d'alumine par dépôt du métal, donc qu'il existe une liaison entre celui-ci et ces centres accepteurs.

Les explications possibles de l'effet du support sont diverses :

- 1 - Possibilité de développement de faces cristallines privilégiées par épitaxie au contact de la surface du support.
- 2 - Transfert d'électrons à travers les surfaces de contact du métal et du support ⁽¹¹¹⁾.

La première hypothèse est étayée par le fait qu'on sait préparer des catalyseurs au nickel dans des conditions telles que certaines faces cristallines soient favorisées. Or, on sait que les diverses faces d'un monocristal présentent

des activités très différentes ⁽¹¹²⁾. Cette hypothèse ne permet cependant pas de donner une explication simple du rôle des sites oxydants dans l'activité.

La deuxième hypothèse peut s'expliquer de plusieurs façons :

a) En faisant appel à la théorie électronique de la catalyse ⁽¹¹¹⁾, mais cette formulation semble peu adaptée dans le cas de supports isolants comme ceux utilisés dans cette étude.

b) En invoquant un transfert analogue à celui observé par R.P.E. dans la formation de complexes de transfert de charge avec les composés organiques.

Les deux représentations supposent qu'une partie des électrons du métal passe sur le support mais la deuxième paraît mieux adaptée ici dans la mesure où les sites oxydants sont considérés comme localisés en certains points de la surface.

Le fait que des transferts de ce type sont possibles est étayé par les expériences récentes de Poilblanc ⁽¹¹³⁾ et Primet ⁽¹¹⁴⁾ qui ont montré, le premier sur des films, le second sur du platine supporté que l'adsorption de CO peut être affectée par l'adsorption simultanée d'acides ou de bases de Lewis. Dans ce cas, le phénomène est interprété comme le résultat d'un échange d'électrons entre l'adsorbat et le métal. Il semble donc envisageable d'admettre que le support acide puisse jouer le même rôle que ces adsorbats et modifier la répartition des électrons dans les particules de palladium, ce qui conduirait à une modification de l'activité catalytique. Notons que Bernard ⁽¹¹⁵⁾ a observé une sélectivité particulière du Pt/nylon très différente de celle obtenue avec les supports minéraux classiques, ce qui suggère une structure électronique différente du métal.

L'augmentation de l'activité avec l'acidité du support obtenue dans le présent travail semble contredire certains travaux antérieurs dans lesquels l'effet du support se traduisait par une décroissance de cette activité. Mais on doit remarquer qu'il n'est pas exclu que le sens de variation de l'activité ne soit pas le même pour tous les métaux, et que l'ordre des différentes activités soit le même à toutes les températures de réaction.

Il nous paraîtrait cependant utile de reprendre ces travaux au moyen des techniques expérimentales actuelles, en particulier les mesures de dispersion, afin d'essayer de lever les contradictions qui semblent exister entre les différents métaux.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M. BOUDART, Adv. in Catalysis, 1969, 20, 153.
- (2) J.H. SINFELT, Adv. in Chem. Eng., 1964, 5, 64.
- (3) J.E. GERMAIN, Bull. Soc. Chim., 1966, 22.
- (4) W.F. TAYLOR, D.J.C. YATES, J.H. SINFELT, J. Phys. Chem., 1964, 68, 2962.
- (5) W.F. TAYLOR, D.J.C. YATES, J.H. SINFELT, J. Catalysis, 1965, 4, 374.
- (6) F. FIGUERAS, B. MENCIER, L. de MOURGUES, C. NACCACHE, Y. TRAMBOUZE, J. Catalysis, 1970, 19, 315.
- (7) P.C. ABEN, J.C. PLATTEEUW, B. STOUTHAMER, IV Int. Congress on Catalysis, Moscow, 1968, p. 31.
- (8) G.M. SCHWAB, J. BLOCK, W. MULLER, D. SCHULTZE, Angew Chem., 1958, 71, 101.
- (9) F. FIGUERAS, B. MENCIER, R. BACAUD, H. URBAIN, C.R. Acad. Sci., Paris, 1970, 270, 769.
- (10) M. BOUDART, A. ALDAG, J.E. BENSON, N.A. DOUGHARTY, C.G. HARKINS, J. Catalysis, 1966, 6, 92.
- (11) B. MENCIER, Thèse, Lyon, 1969.
- (12) R. GOMEZ, Thèse, Lyon, 1971.
- (13) A. NOHL, C. PRALUS, G. SERBAN, F. FIGUERAS, L. de MOURGUES, Y. TRAMBOUZE, J. Chim. Phys., 1969, 66, 2001.
- (14) D.J.C. YATES, J.H. SINFELT, W.F. TAYLOR, Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 2044.
- (15) G.M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1806.
- (16) G. DALMAI, A. FRANCHON DE PRADELLE, B. IMELIK, Actes II Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960, p. 865.
- (17) J. MASSARDIER, Thèse, Lyon, 1968.
- (18) J.B. PFRI, J. Phys. Chem., 1965, 69, 220.
- (19) A.N. WEBB, Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 261.
- (20) I.D. CHAPMAN, M.L. HAIR, J. Catalysis, 1963, 2, 145.
- (21) T.V. ANTIPINA, O.V. BULGAROV, A.V. UVAROV, IV Int. Congress on Catalysis, Moscow, 1968, p. 77.
- (22) J. BASSET, Thèse, Lyon, 1969.
- (23) J. BASSET, F. FIGUERAS, M.V. MATHIEU, M. PRETTRE, J. Catalysis, 1970, 16, 53.
- (24) H. PINES, J. MANASSEN, Adv. Catalysis, 1966, 16, 49.

- (25) H. PINES, W.O. HAAG, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2471.
- (26) D.S. McIVER, W.H. WILMONT, J.M. BRIDGES, J. Catalysis, 1964, 3, 502.
- (27) L. BERANEK, M. KRAUS, K. KOCHLOEFL, V. BAZANT, Actes II Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960, Technip, 1961, 749.
- (28) J.B. PERI, Actes II Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960 Technip, 1961, 1, 1333.
- (29) R.P. EISCHEMS, W.A. PLISKIN, Adv. in Catalysis, Academic Press, New York - London, 1958, 10, 1.
- (30) W.A. PLISKIN, R.P. EISCHEMS, J. Phys. Chem., 1955, 59, 1156.
- (31) Y. TRAMBOUZE, C.R. Acad. Sci., Paris, 1952, 234, 1770.
1953, 236, 1262.
- (32) G.C. BAILEY, V.C.F. HOLM, D.M. BLACKBURN, J. Phys. Chem., 1958, 62, 1453.
- (33) W.K. HALL, F.E. LUTINSKI, H.R. GERBERICH, J. Catalysis, 1964, 3, 512.
- (34) M.W. TAMELE, Disc. Farad. Soc., 1950, 8, 279.
- (35) C.L. THOMAS, Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 2564.
- (36) A.G. OBLAD, Y.H. MILLIKEN, G.A. MILLS, Revue Inst. Fr. de Pétrole, 1951, 6, 343.
- (37) K.W. TOPCHIEVA, G.M. PANTCHENKOV, M.A. KALIKO, A.V. AGAFONOV, L.I. FIGUSOVA, N.M. KAMAKIN, Y.V. MIRSKY, V World Petroleum Congress, New York, 1959, 10.
- (38) Y. TRAMBOUZE, L. de MOURGUES, M. PERRIN, C.R. Acad. Sci., Paris, 1953, 263, 1023.
- (39) D. BALLIVET, Thèse, Lyon, 1970.
- (40) L.B. TYZAND, M.W. TAMELE, J.N. WILSON, Catalysis (Emett), VII, 1.
- (41) Y. KODRATOFF, Thèse, Lyon, 1967.
- (42) C. NACCACHE, D. BALLIVET, D. BARTHOMEUF, C.R. Acad. Sci., Paris, 1971, 272, 1616.
- (43) S.A. BALLARD, H.D. FINCH, D.E. WINKLER, Adv. in Catalysis, 1957, 9, 754.
- (44) S. MALINOWSKI, T. KOBYLINSKI, Actes II Congrès Int. Catalyse, Paris, 1960, Technip, 1961, 2, 2689.
- (45) S. MALINOWSKI, S. SZCZEPANSKA, A. BIELANSKI, J. SIOCYNSKI, J. Catalysis, 1965, 4, 324.
- (46) S. MALINOWSKI, S. SZCZEPANSKA, J. SLOCZYNSKI, J. Catalysis, 1967, 7, 67.
- (47) R.I. RAZOUK, R.S. MIKHAIL, J. Phys. Chem., 1955, 59, 636.
- (48) M. CHE, C. NACCACHE, B. IMELIK, J. Catalysis, 1972, 24, 328.
- (49) J.W. WARD, J. Catalysis, 1968, 11, 259.
- (50) KAZUO TSUTSUMI, HIROSHI TAKAHASHI, J. Catalysis, 1972, 24, 1.
- (51) KAZUO TSUTSUMI, SHIGEO FUJI, HIROSHI TAKAHASHI, J. Catalysis, 1972, 24, 8.

- (52) KAZUO TSUTSUMI, SHIGEO FUJI, HIROSHI TAKAHASHI, J. Catalysis, 1972, 24, 146.
- (53) R. BEAUMONT, Thèse, Lyon, 1971.
- (54) L.D. ZHUBANOVA, Vestn. Akad. Nauk. Kaz. S.S.R., 1971, 27, 53.
Chem. Abs., 1972, 76, 28168 d.
- (55) J.A. RABO, P.E. PICKERT, D.N. STAMIREN, J.E. BOYLE, Actes II Congrès Int. Catalyse, Paris, 1960, p. 104.
- (56) J.A. RABO, SCHOMAKER, P.E. PICKERT, Proc. Int. Cong. Catal. 3rd, 1964, North Holland Pub., 1965, 1264.
- (57) U.M. KURKCHI, V.I. GARANIN, Kh. M. MINACHEV, Kinetika i Kataliz, 1968, 9, 571.
- (58) J.V. SMITH, II Int. Conf. on Molecular Sieve Zeolites, 1970, p. 401.
- (59) E. DEMPSEY, J. Phys. Chem., 1969, 73, 3660.
- (60) J.L. CARTER, P.D. LUCCHESI, D.J.C. YATES, J. Phys. Chem., 1964, 68, 1385.
- (61) J.B. UYTTERHOEVEN, R. SCHOONHEYDT, B.V. LIENGME, W.K. HALL, J. Catalysis, 1969, 13, 425.
- (62) T.R. HUGHES, H.M. WHITE, J. Phys. Chem., 1967, 71, 2192.
- (63) J.W. WARD, J. Catalysis, 1969, 14, 365.
- (64) J.W. WARD, J. Catalysis, 1967, 9, 396.
- (65) H.A. BENESI, J. Catalysis, 1967, 8, 368.
- (66) S. NATH, R.P. AGARWAI, Chim. Analytique, 1965, 47, 257.
- (67) P. BUSSIERE, A. LAURENT, E. JUNOD, J. Radioanalytical Chem., 1969, 2, 211.
- (68) S. BRUNAUER, P.M. EMMETT, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- (69) La Catalyse au Laboratoire et dans l'Industrie - Masson et Cie, Paris, 1967.
- (70) B. SAMANOS, Thèse, Paris, 1971.
- (71) B. SAMANOS, P. BOUTRY, R. MONTARNAL, C.R. Acad. Sci., Paris, 1972, 274, 575.
- (72) H.A. BENESI, R.M. CURTIS, M.P. STUDER, J. Catalysis, 1968, 10, 328.
- (73) W.K. HALL, H.P. LEFTIN, F.D. CHESELSKE, D.E. O'REILLY, J. Catalysis, 1963, 2, 506.
- (74) W.K. HALL, F.E. LUTINSKI, J. Catalysis, 1963, 2, 518.
- (75) A. OZAKI, F. NOZAKI, K.I. MARUYA, F. OGASAWARA, J. Catalysis, 1967, 7, 234.
- (76) A. OZAKI, Y. SHIGEHARA, S. OGASAWARA, J. Catalysis, 1967, 8, 22.
- (77) P.C. ABEN, J. Catalysis, 1968, 10, 224.
- (78) H. KRAL, Z. Phys. Chem., 1968, 61, 225.
- (79) P.A. SERMON, J. Catalysis, 1972, 24, 467.
- (80) P.A. SERMON, J. Catalysis, 1972, 24, 460.
- (81) UEHARA MASARU, Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, 73, 855.

- (82) B. TARDY, S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys., 1970, 67, 1962.
- (83) N. GIORDANO, E. MORETTI, J. Catalysis, 1970, 18, 228.
- (84) J.P.C. MIGNOLET, Bull. Soc. Chim. Belge, 1958, 67, 358.
- (85) G.C. BOND, Surface Science, 1969, 18, 11.
Plat. Met. Rev., 1966, 10, 87.
IV Int. Congress on Catalyse, Moscow, 1968, p. 67.
- (86) J. HORIUTI, T. TOYA, Solide State Surface Science 1, p. 1.
M. Dekker (New York) 1969.
- (87) R.P. EISCHEMS, W.A. PLISKIN, Z. Phys. Chem., 1960, 68, 1244.
- (88) D.D. ELEY, D.M. MORAN, C.H. ROCHESTER, Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 2168.
- (89) J.P. CONTOUR, Thèse, Paris, 1970.
- (90) J.E. GERMAIN, M. OSTYN, J.P. BEAUFILS, J. Chim. Phys., 1964, 61, 686.
- (91) J.E. GERMAIN, M. OSTYN, J.P. BEAUFILS, J. Chim. Phys., 1965, 62, 32.
- (92) L. SPENADEL, M. BOUDART, J. Phys. Chem., 1960, 64, 204.
- (93) J.J.F. SCHOLTEN, A. VAN MONTFOORT, J. Catalysis, 1962, 1, 85.
- (94) J.E. BENSON, M. BOUDART, J. Catalysis, 1965, 4, 704.
- (95) M.A. VANNICE, J.E. BENSON, M. BOUDART, J. Catalysis, 1970, 16, 348.
- (96) D.E. MEARS, R.C. HANSFORD, J. Catalysis, 1967, 9, 125.
- (97) Y. BARBAUX, B. ROGER, J.P. BEAUFILS, J.E. GERMAIN, J. Chim. Phys., 1970, 67, 1035.
- (98) G.R. WILSON, W.K. HALL, J. Catalysis, 1970, 17, 190.
- (99) G.R. WILSON, W.K. HALL, J. Catalysis, 1972, 24, 306.
- (100) H.S. TAYLOR, P.V. MCKINNEY, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 3610.
- (101) S.W. WELLER, A.A. MONTAGNA, J. Catalysis, 1971, 20, 394.
- (102) J.J. ROONEY, R.C. PINK, Proc. Chem. Soc., 1961, 70.
- (103) B.D. FLOCKHART, C. NACCACHE, J.A.N. SCOTT, R.C. PINK, Proc. Chem. Soc., 1965, 238.
- (104) Y. KODRATOFF, C. NACCACHE, B. IMELIK, J. Chim. Phys., 1968, 65, 562.
- (105) D.M. BROUWER, J. Catalysis, 1962, 1, 372.
- (106) A.E. HIRSCHLER, J.O. HUDSON, J. Catalysis, 1964, 3, 239.
- (107) L. TURKEVICH, F. NOZAKI, D. STAMIREN, Proc. Int. Cong. Catal. 3rd,
Amsterdam, 1964, North Holland Ed. 1965, 586.
- (108) M.A. VANNICE, J. Catalysis, 1971, 23, 401.
- (109) R. MUTIN, J.M. BASSET, M. PRETTRE, C.R. Acad. Sci., Paris, 1971, 273, 1704.
- (110) J.C. SCHLATTER, M. BOUDART, J. Catalysis, 1972, 24, 482.
- (111) F. SOLYMOSI, Catalysis Rev., Heineman Ed., 1968, 1, 233.
- (112) A.T. GWATHMEY, R.E. CUNNINGHAM, Adv. in Catalytis, 1965, 4, 363.

- (113) R. QUEAU, R. POILBLANC, C.R. Acad. Sci., Paris, 1972, 274, 337.
- (114) M. PRIMET, J. M. BASSET, M.V. MATHIEU, Sous presse.
- (115) J.R. BERNARD, Thèse, Lyon, 1972.

Vu.

Les membres du jury :

1. a. de May...
Heily
Clancy
Heily
Clancy
Heily
Clancy

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE ORGANIQUE

Daniel...

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 3 juillet 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. B.
J. BOIDIN

